澱粉の熱変性と酵素作用

—難消化性デキストリンの特性—[†]

大隈一裕*, 松田 功*, 勝田康夫*, 半野敬夫*

Pyrolysis of Starch and Its Digestibility by Enzymes —Characterization of Indigestible Dextrin—

Kazuhiro OHKUMA, Isao MATSUDA, Yasuo KATTA and Yoshio HANNO

*Matsutani Chemical Research Laboratories
(5-3, Kitaitami, Itami 664, Japan)*

We have studied digestibility of pyrodextrin and its function as dietary fiber. We have established a procedure to obtain a high amount of indigestible moiety content through the pyrolysis of starch and which made possible industrial-scale production. Then, we studied digestibility and absorption of these products *in vivo*. The time course of blood sugar and insulin level in normal adults after intake of these products suggests that the indigestible moiety of these products is hardly digestible and absorptive in the upper tract. The recovery in feces is 5 to 20 % relative to intake and the rest, we assumed, are fermented by intestinal flora and are transformed into volatile fatty acids, *etc.* The results of these studies showed that dextrin is recognized as dietary fiber physiologically as well as *in vitro*.

1. はじめに

今日まで食物中の「カス」として扱われてきた食物繊維は、個々のもつ生理機能が明らかになるに従い「第6の栄養素」¹⁾といわれ注目を浴びるようになってきた。とくに精製された食品や脂肪・タンパク質の摂取量が多く、食物繊維の摂取量の少ないヨーロッパや北アメリカなどの先進国で、心臓病、脳卒中、糖尿病などの非感染性の疾患が多く、高繊維食のアフリカやアジアなどの開発途上国に少ないという疫学調査により、食物繊維の摂取がさらに重要視されてきている。

日本においても近年食事の西欧化が進み、上記疾患は増加の傾向にある。しかも、食物繊維の摂取量は昭和30年の1日21gから昭和60年には1日17g²⁾と減少傾向にあり、同様の相関から食物繊維の重要性が強調されている。

この食物繊維は Trowell らにより「植物の細胞壁を

構成するヒトの消化酵素で分解されない多糖類、リグニンのほか、細胞内に存在し同じく消化されない貯蔵多糖類³⁾と定義された。しかし、桐山らは動物起源のものも含めた「ヒトの消化酵素で加水分解されない食物中の難消化性成分の総体」⁴⁾とし、さらに辻は、難消化性オリゴ糖や糖アルコールまでも含めた「ヒトの消化酵素で加水分解されない難消化性あるいは難吸収性の食品成分」⁵⁾とし、その定義は広がりつつあり多くの食物繊維素材が出現している。

ところで、澱粉を乾式で加熱分解して得られる焙焼デキストリンは、各種アミラーゼに分解されにくいという報告⁶⁾がある。これは加熱の際に、分解と同時に転移や再重合が起こり、アミラーゼに分解されにくくなるためと推定されているが、ヒトの体内での消化、吸収、代謝および排泄に関する報告は見当たらない。また、これまでわれわれはこの焙焼デキストリンを食品そのものとして、また医薬品の希釈剤などとして口にしてきたが、その消化性に着目して利用した実績はない。そこで、筆者らはこの焙焼デキストリン中にイソマルトオリゴ糖⁷⁾やポリ

[†] “Proceedings of the Amylase Symposium, 1989”

* 松谷化学工業(株) (664 伊丹市北伊丹 5-3)

デキストロース⁸⁾と同様の難消化性成分が存在し、種々の生理作用を有するのではないかと推定し各種実験を行った。

本稿においては、焙焼デキストリンを食物繊維として利用するために行った基礎実験と製造法、さらにそれにより得られた難消化性デキストリン(焙焼デキストリンと区別して使用)の生理作用について解説する。

2. 焙焼デキストリンと難消化性

澱粉の焙焼中に起こる構造変化に関する研究の歴史は古く、1950年代にすでに報告⁹⁾がなされている。Tompson¹⁰⁾らは、まず、水が存在するときには加水分解が起こり、さらに加熱が進むに従い、分解した還元末端のグルコースが分子内で脱水され1→6アンヒドログルコースとなり、容易に他の分子と反応し転移が起こるとしている。また、分解した分子間での結合部位の変換が起こることも推定している。つまり、焙焼デキストリン中には、澱粉本来の結合である α 1→4結合、 α 1→6結合以外の結合が存在することになり、各種アミラーゼ、とくにヒトの消化酵素にも加水分解されにくい成分が生成するものと推定される。つまり、難消化性成分である食物繊維が生成することになる。しかし、この焙焼デキスト

リンを食物繊維として利用するには、難消化性成分を何らかの方法で定量する必要が生じてくる。

Table 1は筆者らが考案した難消化性成分の定量方法である。まず、試料を食物繊維の定量方法であるプロスキー法に準じ加水分解した後、高速液体クロマトグラフィーで測定し消化性成分と難消化性成分に分別し定量した。

ところで、市販の焙焼デキストリンには酸を触媒にして加熱分解した白色および黄色デキストリンと、酸を使用せず熱だけで分解したブリティッシュガム¹¹⁾とがあり、さらに、これらは原料、粘度、酸度、白度および冷水可溶分などの品質により分類されている。そこで、筆者らは種々の品質をもつ市販焙焼デキストリンの難消化性成分を定量することにより、次のような傾向があることを認めた。

①酸焙焼デキストリン(20~40%)のほうがブリティッシュガム(15~30%)より多く難消化性成分を含有する。

②難消化性成分量が同程度の場合、酸焙焼デキストリンのほうがブリティッシュガムより着色が少なく(白度が高い)反応に要する時間も短い。

③低粘度で白度の低いものほど、つまり分解の進んだものほど難消化性成分を多く含有する。

Table 1. The method for determining the indigestible part using HPLC.

Weigh out exactly 1 g of sample into a 400 ml conical beaker	
—Add 50 ml of 0.05 M phosphate buffer (pH 6.0)	
—Add 100 μ l of Termamyl	
Incubate at 95°C, 30 min.	
—Cooling, pH 7.5 $\pm$ 0.1 (0.171 N NaOH)	
—Add 5 mg of protease	
Incubate at 60°C, 30 min.	
—Cooling, pH 4.5 $\pm$ 0.2 (0.205N HCl)	
—Add 100 μ l of amyloglucosidase	
Incubate at 60°C, 30 min.	
Heat at 90°C	
—Fill up to 100 ml	
Measure glucose by pyranose-oxidase method.	Pass 50 ml of sample through column packed with ion-exchange resin at S. V. 1.0 and fill up to 200 ml
	Prepare Bx. 5.0 soln. and measure by HPLC.
Indigestible part (mg) = $\frac{\text{Area excluding glucose area in HPLC}}{\text{Glucose area in HPLC}} \times \text{glucose (mg)}$

Fig. 1. Effects of heating time on DE, indigestible part, and whiteness.

④ コーンスターチや小麦澱粉の焙焼デキストリンは得られる溶液が透明でなく、馬鈴薯やタピオカの焙焼デキストリンは透明な溶液が得られる。

⑤ しかしタピオカの酸焙焼デキストリンの粉体は赤い色を呈する。

これらのスクリーニングの結果をふまえ、添加する酸の量、加熱条件などについて検討した。Fig. 1 は馬鈴薯澱粉（土幌）500 g に塩酸 600 ppm を添加し均質化後、70℃の真空乾燥器で4%まで予備乾燥し、さらに、オイルバスに取り付けたオープン中で180℃で焙焼したときの分解度、難消化性成分含量、白度と加熱時間の関係を表したものである。加熱時間が長くなるに従い分解は進み、同時に難消化性成分は増加し加熱に起因する着色により白度の減少が認められた。また、各反応時間における生成物の結合部位をメチル化法により確認すると、Table 2 にあるように1→4結合の減少に伴い1→6結

合が増加し、1→2, 1→3結合と推定される結合も増加することが示唆された。

このことから、加熱条件と酸の量をコントロールすることにより、難消化性成分を多く含み、着色の少ない焙焼デキストリンが得られることが判明した。

3. 工業規模での生産

難消化性成分を多く含むためには、加熱時間を長くすることにより解決できることがわかった。しかし、食物繊維として利用するには食品としての基本的条件である味、香、色などに欠点の少ないことが要求される。ところが、焙焼が進むに従い、着色が進み味も収縮味が増し、独特の加熱臭が付いてくる。精製工程である程度の改良はできるものの、そこには限界もあり、難消化性成分含量とこれらとの境界を見きわめ製造する必要がある。このような条件を解決するために検討した結果、次に示す三つの製造法（Fig. 2）が装置、コストを含め最適であると判断した。なお、この方法により製造したデキストリンを難消化性デキストリンと呼び、焙焼デキストリンと区別した。

1) 難消化性デキストリンの製造¹²⁾

馬鈴薯澱粉に希釈した塩酸を所定量（500～1000 ppm）散布し均一に混合し均質にした後、フラッシュ乾燥器を使用して3%程度まで予備乾燥を行う。さらに、ロータリーキルン焙焼機に投入し、150～200℃で一定の難消化性成分を含むまで加熱を行う。ここで得られた中間産物を水に溶解し pH を調整後、 α -アミラーゼにより加水分解を行い粘度調整を行う。つまり、低粘度化を行うことにより次の精製工程での脱色が効率的に行われるようになる。次に、活性炭を添加し脱色を行い汙過後、イオン交換樹脂により脱塩、再び脱色、脱臭を行い、さらに濃縮、スプレー乾燥を行う。このようにして得られた粉末を P1 とした。

Table 2. Variation of binding site by heating.

Sample	DE	Yield (%)			
		Terminal	1→4	1→6	Unknown (1→2, 1→3)
Maltodextrin	10.0	16.3	81.2	2.1	0.4
Heating for 15 min	3.8	11.4	86.3	1.8	0.5
Heating for 30 min	5.4	19.3	73.6	3.9	3.2
Heating for 60 min	6.0	13.0	69.0	12.3	5.7

Procedure : Methylation → Hydrolysis → Reduction → Acetylation → GLC Analysis.

Analysis : GLC (capillary column ; silica DB-1).

Fig. 2. Manufacturing procedure of P1, P2, P3.

2) 難消化性成分の高含有化

上記製造法では難消化性成分の含量は最高 65% が限度であった。そこで次に二つの製造法によりさらにその含量を上げる検討を行った。

① 転移酵素を使う方法¹³⁾

3-1) の方法により、中間産物である焙焼デキストリンを得た後、同様に高濃度 (40% 以上) に溶解し pH 調整後、 α -アミラーゼにより加水分解し低粘度化を行う。さらに、pH を再調整し β -アミラーゼ、 α -グルコシダーゼによる加水分解と転移反応により、難消化性成分の含量の増加を行った。以下、同様に精製とスプレー乾燥を行い P2 を得た。

② 分画を行う方法¹⁴⁾

3-1) の方法により得た中間産物である焙焼デキストリンを水に溶解し pH 調整をする。次に、 α -アミラーゼ、pH 再調整後、さらに、グルコアミラーゼで加水分解を行い、難消化性区分をグルコースに変え常法により精製し濃縮を行う。次に、強酸性イオン交換樹脂を充填したカラムに高濃度 (50%) で通液し、分画を行い、得られた高含有物についてさらにイオン交換樹脂で精製を行い、濃縮、スプレー乾燥を行い P3 を得た。

3) 難消化性デキストリンの基本的性質

Table 3 は P1, P2, P3 の基本的性質を示したもの

である。P1 の難消化性成分含量は初期の目的どおり 58%, P2 70%, P3 90% とそれぞれ増加していることがわかる。また、DE、平均分子量を比較すると P1, P3 はほぼ同等であり、P2 は低分子化していることが判断できる。

Fig. 3 は P1, P2, P3 それぞれの HPLC による糖組成を表したものである。P1 は一般的なマルトデキストリンと比較すると、グルコースより遅いリテンションタイムに、レボグルコサン、二糖のアルヒドロ糖などが存在することが大きな違いとなっている。もちろん、各糖類にも同種の糖が存在しているものと思われる。また、P1 に比較し P2 は低分子の糖が多く、二糖類にイソマルトース、三糖類にイソマルトトリオース、パノースなどが含まれていることも確認されている。P3 は低分子画分が除去されていることが容易に推察できる。

Table 3. Basic properties of P1, P2, P3.

Sample	P1	P2	P3
DE	10.5	27.0	10.6
Indigestible part (%)	57.8	70.5	91.1
Average molecular weight	1600	750	1600

Fig. 3. The HPLC elution profile of P1, P2, P3.
Condition: column, MCI GELL CKO4SS (10×200 mm); solvent, H₂O; flow rate, 0.2 ml/min; detector, RI detector.

4. 生理作用

これまで述べてきた難消化性成分とは、あくまでも微生物由来の酵素を使い *in vitro* で測定し求めたものである。当然、食物繊維とは生体内で難消化性の物質のことであり、筆者らはさらに難消化性デキストリン P1, P2, P3 について *in vivo* および生体内を推定しての *in vitro* での試験を行い、消化吸収性、大腸での分解性などについて検討を行った。

1) 消化吸収性

まず、P1, P2, P3 それぞれの消化吸収性を調べた。Fig. 4 は唾液アミラーゼ、Fig. 5 は膵臓アミラーゼに

Fig. 4. Digestibility of P1, P2, P3 by salivary amylase.

Substrate concentration 10%, pH 6.9, enzyme 50 U/g, reaction temperature 37°C.

○, Maltodextrin (DE 10); ▲, P1; ●, P2; ■, P3.

Fig. 5. Digestibility of P1, P2, P3 by pancreatic amylase.

Substrate concentration 10%, pH 6.9, enzyme 1 %/g, reaction temperature 53°C.

○, Maltodextrin (DE 10); ▲, P1; ●, P2; ■, P3.

対する消化性を調べたものである。共に対照にしたマルトデキストリンと比較して P1 は加水分解されにくく、P2, P3 はほとんど加水分解されないことが示唆された。さらに、P1, P3 の経口負荷試験を行い、血糖値およびインスリン値に及ぼす影響から消化吸収性を検討した。

Fig. 6. Sugar administration test (P1).

●, Glucose (control) 50 g; ○, P1 50 g.

*, **, Significant difference; * $p < 0.05$; ** $p < 0.01$. $n = 5$.

健康な男子 5 名を 12 時間絶食させた後、P1 を 50 g 摂取させ 0, 30, 60, 90, 120, 150 分において採血を行い、血糖値、インスリン値の測定を行った (Fig. 6)。P1 投与後の血糖値は 30 および 60 分においてグルコース投与時より有意に低値であった。このことから P1 は小腸において消化吸収されにくいことが示唆された。Fig. 7 は、同様の経口負荷試験を P3 とマルトデキストリンについて行ったときの結果である。P3 はまったく血糖値、インスリン値とも負荷前の空腹時と変わらないことより、上部消化管でほとんど消化吸収されないことが示唆された。

2) 腸内細菌による資化性

上部消化管で消化吸収されなかった難消化物は、大腸に達し腸内細菌と関わりをもつことになる。Table 4 は P2, P3 の *in vitro* での腸内細菌の増殖性を調べたも

Fig. 7. Sugar administration test (P3).

●, Maltodextrin (DE 18) 20 g; ○, P3 20 g. $n = 3$.

のである。これによると、P2 は *Bacteroides*, *Bifidobacterium* に利用されやすく、*Clostridium* や *E. coli* に利用されにくいことが推定された。また、P3 はあまり多くの腸内細菌に利用されず、*Bacteroides* や *Bifidobacterium* の一部にだけ利用されるが、その利用の程度は P2 に比較して弱いことが推定された。

3) 糞便からの回収

次に、難消化かつ難吸収性であることが証明された P1 を実際にヒトへ投与し、糞便から何 g が回収されるかの出納試験を行った。一定の食事管理下にある健康な男子 5 名に Table 5 のスケジュールに従い 10 g を投与し、1 日に排泄される糞便の全量を採取し、フェノール硫酸法により糞便中の糖含量を測定し、回収量と投与量より回収率を求めた。その結果、個人差が大きいものの投与量の約 5~20% が糞便より回収されることが判明した。

Table 4. Utilization of P2, P3 by intestinal bacteria.

Strains	P2	P3
<i>Bacteroides</i>		
<i>B. vulgatus</i> ATCC 848	++	±
<i>B. thetaiotaomicron</i> ATCC 12552	++	+
<i>B. fragilis</i> NCTC 9343	+++	+
<i>B. ovatus</i> VPI 10649	+++	++
<i>B. distasonis</i> VPI 4243	+++	++
<i>Fusobacterium</i>		
<i>F. varium</i> ATCC 8501	—	—
<i>Propionibacterium</i>		
<i>P. acnes</i> ATCC 6919	—	—
<i>Eubacterium</i>		
<i>E. aerofaciens</i> VPI 1003	—	—
<i>E. bifforme</i> VPI 9218	—	—
<i>Peptostreptococcus</i>		
<i>P. productus</i> YIT 0192	+++	++
<i>Clostridium</i>		
<i>C. perfringens</i> PB 6 K	—	—
<i>C. paraputrificum</i> ATCC 25870	—	—
<i>C. bifermentans</i> NCTC 506	—	—
<i>Staphylococcus</i>		
<i>S. aureus</i> 209 P	—	—
<i>Enterobacteriaceae</i>		
<i>E. coli</i> H-1	—	—
<i>K. pneumoniae</i> H-2	±	—
<i>E. cloacae</i> H-3	±	—
<i>Streptococcus</i>		
<i>S. thermophilus</i> YIT 2001	—	—
<i>S. faecium</i> YIT 2004	+	±
<i>Lactobacillus</i>		
<i>L. gasseri</i> YIT 0192	—	—
<i>L. acidophilus</i> YIT 0070	—	—
<i>L. salivarius</i> YIT 0089	—	—
<i>L. fermentum</i> YTT 0081	—	—
<i>L. bulgaricus</i> YTT 0098	—	—
<i>L. helveticus</i> YTT 0100	—	—
<i>L. plantarum</i> YTT 0101	+	—
<i>L. casei</i> YTT 9018	—	—
<i>Bifidobacterium</i>		
<i>B. bifidum</i> 4007	—	—
<i>B. bifidum</i> E 319	—	—
<i>B. infantis</i> S-12	++	—
<i>B. breve</i> YIT 4010	++	±
<i>B. breve</i> S-1	++	±
<i>B. breve</i> As-50	++	±
<i>B. longum</i> 194 b	++	±
<i>B. longum</i> H-1	+	±
<i>B. adolescentis</i> 194 a	+	—
<i>B. adolescentis</i> YJ-9	+++	++

Acid from P2, P3: +, within 1 day; ++, 2 days; +, 3 days. ±—: negative.

Table 5. Administration schedule.

Mon	Tue	Wed	Thu	Fri	Sat	Sun
	○	○	○	○	○	○
	↓	↓	↓			

○ Day of feces collection.

↓ Day of administration.

5. 安全性

ところで、P1, P2, P3の原料となる焙焼デキストリンは、はじめにも述べたとおり、日本においては古くから利用され、その意味では十分な食経験があるといえる。アメリカにおいては GRAS (CFR 21, 184-1277) 物質であり、FAO/WHOの安全性の評価では A1 ランクに分類され、国際的にも広くその利用が認められ、しかも、ADI (1日摂取許容量) も制限しない物質としている。このように非常に安全性の高い素材を酵素分解、精製して製造した P1, P2, P3 は、当然高い安全性が予想できる。P1, P2のマウスを用いた急性毒性試験での LD₅₀ は、経口投与で 40 g/kg 以上であり、非常に安全性の高い物質であることが再確認された。

また、食物繊維は物理化学的性質により腸管からの種物質の吸収阻害をするといわれ、その作用は生理的に有効であると同時に欠点ともなる。とくに、有用微量元素の吸収阻害は常用において安全といいがたいものとなる。そこで、セロファン膜でモデルの吸収系を設定し金属イオンの溶出試験を行ったところ、グァーガムやベクチンに溶出阻害作用が強く認められたのに対し、P1 はコントロール (食物繊維無添加系) とほぼ同等で溶出阻害は認められなかった。つまり、*in vitro* の系ではあるが、当刻生産物である P1 はあまり微量元素の吸収阻害は行わないことが推定された¹⁵⁾。

6. おわりに

これまで述べてきた難消化性デキストリン P1, P2, P3 を、それぞれパインファイバー、パインファイバー U、パインファイバー C という商品名で上市、あるいは近々上市を予定している。低粘性、低甘味、熱、酸に対して安定で保存性にも優れているため、広範囲の食品への応用が可能となった。とくに、他の食物繊維と比較して低粘性であるため、飲料をはじめゼリー、プリンなどのデザートへの添加を容易にした。

このように、物性に優れ、生理作用を有し、安全性に優れた難消化性デキストリンは『機能性食品』の有力な

素材になるものと考え、現在、さらに生理効果を中心に検討中である。

なお、本研究に当たり適切なご指導、ご助言を頂きました国立健康栄養研究所・辻博士、大阪労災病院・野村博士、福山大学・溝上博士に本紙をお借りし深く謝意を表します。

文 献

- 1) 辻 啓介：臨床栄養，73，677-680 (1988)。
- 2) 地方衛生研究所全国協議会編：「全国協議会表示栄養成分の分析法と摂取量に関する研究」(1988)。
- 3) H. C. TROWELL：Lancet，May 1，976 (1976)。
- 4) 桐山修八：化学と生物，182，95-105 (1980)。
- 5) 辻 啓介：臨床栄養，73，677-680 (1988)。
- 6) R. L. WHISTLER：Starch，2，270 (1967)。
- 7) 菅野智栄：New Food Industry，31，9 (1989)。
- 8) 浜中正樹：食品工業，9，73-80 (1987)。
- 9) R. L. WHISTLER：Starch，2，253-278 (1967)。
- 10) D. J. BRYCE：Stärke，5，166-169 (1963)。
- 11) 小倉徳重：「澱粉科学ハンドブック」，中村道徳，鈴木繁男編集，朝倉書店，東京，pp. 498-500 (1977)。
- 12) 特許出願中，出願 No. 63-299308。
- 13) 特許出願中，出願 No. 63-254540。
- 14) 特許出願中，出願 No. 63-307194。
- 15) 野村 誠：臨床栄養学会講演要旨集，p. 40，東京 (1989)。

【質問】

名誉会長 鈴木

大変システムティックな立派な研究で、新規用途の新しい開発として敬意を表したい。

1) 製品の難消化性は1-6結合の数、または分岐の程度と比例すると考えてよいか。

2) P3 はほとんど食物繊維そのもののようだが、このあたりを完成品と考えてこれ以外のものの開発は考えないか。

3) タピオカ、馬鈴薯などがコーンスターチより難消

化性になりやすい理由。

4) ポリデキストロースのように他の物質を加えて、この反応を進める考えはあるか。

【答】

1) 加熱時間が長くなるに従い難消化性成分が増加し、1-6 結合や分岐度も増加していることより、比例するものと考えてよいと思います。

2) 焙焼だけで難消化性成分含量を上げるには味や色の点で限界があります。消化部をグルコースに変えクロマト分画を行う方法が、容易であり適していると思われます。

3) タピオカ、馬鈴薯などがコーンスターチより難消化性になりやすいというより、老化しない透明な溶液の最終品目ができるということです。

4) 実験室レベルではキシロースや乳糖で実験を行っていますが、でき上がった製品が食品衛生法上、食品といえるかどうかで疑問があり検討を中断しています。

【質問】

北大農 千葉

1) P1, P2, P3 の1-4,あるいは1-6結合以外の未知の結合は、 α -アミラーゼ、グルコアミラーゼ系の酵素に分解されやすいか。

2) 作られた分岐構造の部分は分子全体でみたとき、分子全体に分布しておりますか、あるいは比較的外側に多いといったことはありますでしょうか。

【答】

1) 確認できていませんが、グルコアミラーゼで分解後、分画したP3の未知画分が多くなっていることから、おそらく分解しないものと思います。

2) わかっていません。ぜひ検討してみたいと思います。

(平成2年2月2日受付)