音波照射による米でん粉の分離について (その 1)*

堀内 久 弥, 谷 達 雄 (農林省食糧研究所)

昭和 38 年 7 月 24 日 受 理

従来, 米でん粉の分離・精製には希アルカリ法が用いられてきた⁽¹⁾. それは米粒の組織が強固で, たん白質とでん粉が緊密に結合して⁽²⁾, 物理的方法では両者を分けることが困難であると考えられていたためであろう. 希アルカリ法は純度の高いでん粉が得られるので, 精製法として各種のでん粉にも用いられているが, 処理日数が長く, その間の管理には細心の注意が必要である.

特殊な例であろうかと思われるが, 陸稲でん粉はアルカリに対する抵抗性が小さく, 0.2% 水酸化ナトリウム溶液に溶けてしまうということである⁽³⁾. また著者の経験では, 水酸化ナトリウム溶液浸漬時の温度が少し高かったために, 沈降でん粉粒が固く沈着せず, そのアミログラム粘度が著しく低下したことがある. 宇佐美ら⁽⁴⁾はでん粉を希アルカリ溶液で洗滌すると, 各種の性質に変化が起きることを報告している. これらの数例から, でん粉粒は長時間の希アルカリ溶液浸漬によって, 細胞内に存在する本来の状態から変性されてしまうのではないかと推察されるのである. このようなアルカリの影響をさけるために, 界面活性剤⁽⁵⁾あるいは酵素⁽⁶⁾の使用が試みられているが, できれば化学薬品を使わずに, 水だけで物理的にとり出すことが望ましい. 一方, 米と同様に細胞組織のかたい豆から物理的にでん粉を分別する方法が報告されている⁽⁶⁾. 米にも湿式粉碎法ででん粉を作る古い特許⁽¹⁾があるが, その純度は不明である. たん白質とでん粉との結合が種子によって強弱はあっても, 米も麦, 豆などと同様に機械的に細胞を破壊すれば, でん粉粒を遊離することは可能であろう.

細胞膜の機械的破壊法としては, ボールミルあるいは乳鉢での撹碎などが常法とされているが, 1927年 Wood および Loomis⁽⁷⁾ によればじめて行なわれた超音波照射による細胞の破壊は, 今日もなお効率のよい細胞内酵

素の抽出法として活用されている. 著者は超音波の強力な破壊力を米胚乳細胞の破碎に, さらにでん粉粒からたん白質の分離に利用しようと考え, 実験を行なったが超音波より音波を用いた場合に良好な結果が得られた. その結果について報告する.

実 験 装 置

(1) 560 kc, 1 kW 超音波発生装置 (久保田製作所製): 水晶振動子の噴油上に 15~50 ml の白米粉末懸濁液を入れた薄底大型ガラス試験管を立て, 管内に生じた噴流が最高になるように調整する⁽⁸⁾. 陽極電圧 1,200 V で発振器の出力端子は 1 kW となり, 強度は陽極電圧を目やすとして表わされるが, この実験では出力を 1 kW にして時間で超音波照射量を変えた.

(2) 10 kc, 100 W 音波発生装置 (東陽理工製作所および久保田製作所製): ニッケル磁歪振動子上に圧着した金属製フラスコ⁽⁹⁾, または金属製シリンダー中に 30~50 ml の懸濁液を入れて出力 100 W で照射した.

なお, これ以外の測定方法はそれぞれ文献をあげるとども, 詳細な測定条件は省略した.

実験結果および考察

I. 超音波照射による米胚乳細胞の破壊

予備実験として, 日本米の 30 メッシュ白米全粒粉の 1% および 10% 水懸濁液 15 ml を, 音響出力の大きい超音波発生装置にて 5 分間ずつ断続して 20 分照射し, 白濁した懸濁液を得た. これらを顕微鏡で観察したが, いずれも結晶状の胚乳細胞が減り, でん粉単粒が遊離しているのが認められた. さらに米粉の濃度を高めて 30% とすると, はじめの 2~3 分で試料懸濁液の噴出がとまり, 糊化状態となった. このとき試料の温度は約 60° に上昇していた. これは懸濁液の濃度, 従って粘度が大きいために, 超音波の吸収が増加したことによると考えられる. この観察から, 適当な条件を選択すれば, 物理的に米の胚乳細胞を破壊してでん粉粒を分離することはさほど困難ではないと思われた.

つぎに照射時間を変えてでん粉粒の分離状況を観察し

* Isolation of Rice Starch Granules by Sonic Vibration. Part I.

By Hisaya HORIUCHI and Tatsuo TANI (Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry)

第 2 図 超音波照射による米でん粉の損傷度測定

第 4 表 560 kc 超音波照射による米でん粉の損傷

試料	照射 時間 (分)	(1) 全糖* (mg)	(2) 吸光度	(3) ヨウ素 反応	(4) β-アミラー ゼ分解度** (mg)	(5) アルカ リ数
日本米 でん粉	0	14.2	0.005	—	28.2	10
	5	28.8	0.022	++	34.8	10
	10	34.2	0.021	++	31.9	10
外国米 でん粉	0	12.0	0.009	+	18.8	12
	5	21.2	0.028	++	17.7	10
	10	26.2	0.030	++	17.3	12
	20	28.8	0.031	++	15.9	10

* グルコース/でん粉 10 g ** マルトース/でん粉 10 g

音波のキャビテーション, 加速度, 熱作用などを受けて破壊あるいは損傷されることは避けられないはずである。でん粉溶液は超音波照射によって分解され重合度が低下する⁽¹¹⁾といわれるが, ここでは生でん粉粒に対する超音波照射の影響を検討した。

希アルカリ法で分離した米でん粉を数回水洗して, 微粒子部分をとりぞいたものを 560 kc 超音波で処理し, 第 2 図のように上澄液と沈でんに分け, 両方からでん粉の損傷を推定した。その結果は第 4 表のように超音波照射によって, 上澄液中にはでん粉粒の破片あるいはでん粉分解物が増えており, でん粉粒の一部は損傷を受けたとみられるが, 洗滌, 分別して得られるでん粉粒はほとんど損傷を受けたものがないと判断される。この結果からでん粉粒はそれを包む細胞より超音波振動に対して抵抗性が大いといえよう。なお超音波の高分子物質に対する作用は周波数が高いほど著しいといわれる⁽¹²⁾ので, 10 kc 音波の場合にはこの実験より小さいと考えてよいであろう。

第 5 表 音波法による米でん粉の収量と精製でん粉の性質

	音波法	希アルカリ法
精製でん粉収量	60.9%	57.8%
着色沈でん層収量	14.0%	2.2%
米粒残渣収量	2.7%	9.7%
たん白質	0.20%	0.06%
灰分	0.12%	0.08%
脂質 (酸分解)	0.45%	0.35%
β-アミラーゼ分解度 (マルトース/でん粉 10 g)	50 mg	59 mg
アルカリ数	7.5	7.6
ヨウ素呈色度	0.322	0.313
白度 ($R_{452m\mu}$)	94.1%	94.1%

IV. 音波照射によって得た米でん粉の性状

II で述べたように, 10 kc 音波によってかなりの収率で米でん粉を分離できたので, この方法によって調製した米でん粉の性状を, 希アルカリ法によるでん粉と比較した。

試料米として 1955 年山形県産陸羽 132 号精白米 100 g を, 粒のまま数回に分けて 10 kc 音波発生装置で残渣がなくなるまで照射した。200 メッシュふるいを通過した懸濁液を希釈し数分静置後, サイホンで別の容器に静かに移し底に残留した粗大粒子を除く。この浮取り操作を数回繰返した後, 濃厚状態で遠心分離して上部の着色層を除き, 下部でん粉層の水洗・分別を着色層がなくなるまで繰返した。対照として同一の米を 0.2% 水酸化ナトリウム溶液にたん白反応がなくなるまで浸漬・溶出を繰返し, 水洗, 遠心分離によってアルカリを除いた。

精製でん粉の収量は第 5 表にみられるように, 音波法と希アルカリ法とがほとんど同じであり, いずれも顕微鏡観察では単粒に分かれていた。化学分析の結果は第 5 表にみられるように, 音波法でん粉はたん白質, 灰分, 脂質などが希アルカリ法でん粉より多いが, β-アミラーゼ分解度, アルカリ数, ヨウ素呈色度⁽¹³⁾, 白度⁽¹⁴⁾など

第 6 表 精製でん粉糊の粘弾性

	音波法 でん粉	希アルカリ 法でん粉	白米粉
調製後 2 時間			
粘性係数 η (poise)	140	200	260
弾性係数 G (dyn/cm ²)	150	180	280
η/G (sec)	0.9	1.1	0.9
調製後 24 時間			
粘性係数 η (poise)	120	180	220
弾性係数 G (dyn/cm ²)	180	160	310
η/G (sec)	0.7	1.1	0.7

濃度 6.25%, 温度 10°, 周期 30 sec

第3図 でん粉および白米粉のアミログラム (濃度 6.25%)

A: 音波法でん粉 B: アルカリ法でん粉 C: 100 メッシュ白米粉

はほとんど差異がない。音波法でん粉は希アルカリ法でん粉に比べて精製度はやや低いが、Ⅲと同じくこれによっても音波による損傷はないということが出来る。

アミログラム⁽¹²⁾は第3図に示すように、音波法でん粉の転移温度が著しく高く、粘度曲線も希アルカリ法でん粉より米粉末のそれに近似している。これはでん粉の精製度が低いために米粉末に近似しているのか、あるいは音波照射によってミセルが強固になったのかいずれかであろうと推察される。また逆の見方をすると、音波法で抽出したでん粉が自然の状態であって、希アルカリ法でん粉は変性されているために糊化温度が低いのではないとも考えられる。アミログラフィー終了後の糊の粘弾性⁽¹³⁾では、音波法でん粉糊は粘性、弾性ともに小さいが、24時間後の弾性係数は希アルカリ法でん粉とは逆に増加しており、 η/G の数値にもみられるように、音波法でん粉糊は米粉末糊に類似しているといえる。ま

第4図 精製でん粉のフォトペーストグラム (濃度 0.5%)

A: 音波法でん粉 B: アルカリ法でん粉 A': 音波法脱脂でん粉 B': アルカリ法脱脂でん粉

第5図 精製でん粉のX線回折図

A: 音波法でん粉 B: アルカリ法でん粉

た第 4 図のフォトペーストグラム⁽¹⁴⁾では、音波法でん粉糊は希アルカリ法でん粉糊に比べて透明度が低く、二次転移温度が高いが、その変化は脱脂による影響より小さい。転移温度の差はアミログラムと同様の理由によるものと解釈されるが、脱脂による顕著な透明度の増加は、鈴木ら⁽¹⁵⁾によって穀類でん粉糊の白濁の原因の一部がその含有脂肪にあると説明されているとおりである。

さらに両でん粉の X 線回折図を求めたが、第 5 図のように両者の回折像、回折強度にはほとんど差異がなかった。これは両でん粉の結晶構造には変化がないことを示すもので、糊化転移点、粘弾性、透明度などの相違はでん粉の結晶構造には関係なく、非結晶部分の差異にその説明を求めなければならないであろう。これについてさらに、でん粉分子の非結晶部分における切断・混乱にもとづくものか、でん粉粒中のでん粉以外の非結晶物質の影響であるか、今後の問題として研究してゆきたいと考えている。

要 約

米粉末あるいは米粒を水に懸濁させて 560 kc 超音波照射により、米粒の胚乳組織からでん粉の単粒が分かれることを顕微鏡で観察した。超音波および 10 kc 音波を照射後、ふるい分け、遠心分離して下層のでん粉層をとり分けて秤量したが、音波照射のものが収量は高かった。また生でん粉粒に対する超音波の影響を検討したが、照射後水洗したものはほとんど損傷を受けていなかった。10 kc 音波照射後、遠心分離の下層でん粉層をとり分け、水を加えてかくはん、遠心分離、分別を繰返して得た米でん粉を希アルカリ法のものと比較すると、収量はほぼ同一で、たん白質、灰分など純度の点でやや劣るが、アルカリ数、 β -アミラーゼ分解度、ヨウ素呈色度、白度などはほとんど差異がない。しかし流動学的性質は糊化温度が高く、弾性係数が大で、希アルカリ法でん粉糊と米粉末糊の中間にある。またフォトペーストグラフィーによる透光度は希アルカリ法より低い。なお X 線回折図は両でん粉に差異がなかった。

終りに超音波および音波発生装置の使用に便宜を与えられ、御助言をいただいた東京大学応用微生物研究所古賀正三教授、三井宏美氏（名古屋大学理学部）、久保田製作所大磯 晋氏、ならびに X 線解析を快く引受けていただいた大阪大学産業科学研究所二国二郎教授、檜作 進氏に対して厚く感謝の意を表する。

（この報告の要旨は昭和 38 年度日本農芸化学会大会において発表した。）

- (1) L. Eynon, J. H. Lane: "Starch its Chemistry, Technology and Uses". 1st. ed., W. Heffer and Sons Ltd., p. 163 (1928).
- (2) J. A. Radley: "Starch and its Derivatives", 3rd. ed., Chapman and Hall Ltd., Vol. II, p. 127 (1953).
- (3) 福場博保, 久下尚子, 稲垣長典: 澱粉工誌, 6, 27 (1958).
- (4) 宇佐美昭次, 鈴木晴男, 武富 昇: 同上, 4, 23 (1956).
- (5) 昭和 15 年度米穀利用研究所事務功程, p. 1 (1940).
- (6) A. L. Potter, V. Silveira, R. M. MacCready, H. S. Owens: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1335 (1953).
- (7) R. W. Wood, A. L. Loomis: *Phil. Mag.*, VII, 4, 417 (1927).
- (8) 谷口 茂: 酵素研究法, I, 朝倉書店, p. 24 (1955).
- (9) 実吉純一, 森 栄司, 井出正男: 日本音響学会誌, 14, 327 (1958).
- (10) 高橋勘次郎, 宮内栄: 電子工業, 6, No. 8, 27 (1957).
- (11) S. Ono: *Review Phys. Chem. Jap.*, 14, 25 (1940).
- (12) 佐多直康: 音化学と音膠質学, 河出書房, p. 106 (1948).
- (13) R. M. McCready, W. Z. Hassid: *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1154 (1943).
- (14) 鈴木繁男, 広幡哲夫, 根本芳郎: 澱粉工誌, 2, 118 (1955).
- (15) 堀内久弥, 竹生新治郎, 谷 達雄: 本誌, 35, 543 (1961).
- (16) 田村太郎, 半野敬夫, 鈴木繁男: 澱粉工誌, 5, 17 (1957).
- (17) 鈴木晴男, 武富 昇: 工化, 58, 42 (1955); 60, 297 (1957).