High amylose corn starch の γ 線照射に関する研究

(第1報) アミロース含量の異なるトウモロコシデンプンの
性質に及ぼす γ 線照射の影響

渡 邊 幸 雄*・綾 野 雄 幸*・小原哲二郎**

Studies on Gamma-Irradiation of High Amylose Corn Starch

Part I. Effects of gamma-irradiation on physicochemical properties
of corn starches of various amylose content

YUKIO WATANABE*, YUKO AYANO* and TETSUJIRO OBARA**

Amylomaize VII, amylomaize V, normal corn, waxy corn and potato starches were irradiated with ^{60}Co -gamma rays at the dose levels from 2×10^4 to 100×10^4 rad to determine the changes in physicochemical properties by irradiation.

Irradiated starches were characterized by determination of amylography, specific viscosity, blue value, pH, acidity, carbonyl content, reducing value and limit of β -amylolysis.

Irradiated starches showed a decrease in viscosity and blue value, and an increase in reducing value with increasing dose levels. These results were seemed to indicate the degradation of starch molecule. A slight oxidation of starch was suggested by a decrease in pH and an increase in acidity and carbonyl content.

Amylomaize VII and amylomaize V starches were less sensitive than the other starches in terms of irradiation effects. The rheological properties determined by amylography and Ostwald viscometer changed at the lowest dose (5×10^4 rad) and the other properties changed above 20×10^4 rad.

The limits of β -amylase hydrolysis of normal corn, waxy corn and potato starches increased slightly by irradiation (100×10^4 rad). On the other hand, β -amylolysis limits of amylomaize VII and amylomaize V starches were lower about 5.5% and 2.5% respectively than that of non-irradiated samples. The decrease of β -amylolysis limit enlarged with increasing amylose content.

(Received Sep. 11, 1975)

放射線照射によるデンプンの理化学的性質の変化については、数多くの研究が行なわれている。三品ら¹⁾は、デンプンは γ 線崩壊型の高分子化合物であり、崩壊の際若干酸化も受けることを報告している。さらに照射によるデンプンの分解機構の一部²⁾として、エーテル結合の一部がラジカルに開裂し、ここにデンプンの結合水やデンプン自身から生じた $\cdot\text{H}$ および $\cdot\text{OH}$ が入り、低分子のデキストリン、マルトース、グルコースが生成され、このグルコースから酸化物およびペントースが生成され

るものと推定している。また馬鈴薯¹⁻⁴⁾、小麦^{5,6)}、米^{7,8)}、トウモロコシ⁹⁾ デンプンなどが主に放射線照射の研究対象とされ、 γ 線照射の結果、極限粘度およびアミログラム粘度の低下、ヨウ素呈色度の減少、還元力や酸度の増加、アミラーゼによる分解率の向上などの変化が起こることが報告されている。

一方、アミロメイズデンプンはアミロース含量が50%以上と高く、普通トウモロコシおよびモチトウモロコシデンプンとは性質が著しく異なり、糊化点が非常に高

* 千葉大学園芸学部農芸化学科 (松戸市戸定 648)

Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Horticulture, Chiba University, Matsudo, Chiba.

** 東京農業大学農学部農芸化学科 (世田谷区桜丘 1-1-1)

Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture, Setagaya-ku, Tokyo.

く¹⁰⁾、難消化性^{11,12)}であることが知られている。そのため、アミロメイズデンブンは食品包装用可食フィルム、コーティング剤、食品に混入して物性の改良などに利用されているのが現状である。またアミロメイズデンブンのアミロペクチンはかなりのヨウ素を吸収し、普通トウモロコシデンブンにおけるアミロースとアミロペクチンの中間的性質を有しているといわれている¹⁰⁾。

デンブンの放射線照射に関する研究は多いが、アミロメイズデンブンに関する事例は SAMEC⁹⁾ の報告以外には見あたらない。このアミロメイズデンブんに γ 線を照射することによって、照射された馬鈴薯デンブンで得られているような消化率の向上とか、粘度低下を含めた加工適性の向上をはかることができるのではないかと考えられる。

本実験では、アミロース含量を異にする2種類のアミロメイズデンブンを中心として、比較のため普通トウモロコシ、モチトウモロコシおよび馬鈴薯デンブンの5種類について γ 線を照射し、アミロース含量の相違による照射の影響を理化学的な性質変化の面から検討を加えた。以下その結果を報告する。

実験方法

1. 実験試料および照射条件

試料は市販の5種類のデンブンを85%メタノールに室温で24時間浸漬したのち、エーテルで脱水したものをを用いた。試料の種類、水分含量およびアミロース含量をTable 1に示した。この試料に理化学研究所に設置された⁶⁰Co (15,000 Ci)を線源とし、20万radまでの照射は5,900 rad/分、50万rad以上は15,100 rad/分の線量で全線量2万~100万radの範囲で常温、空气中で γ 線を照射し、以下の諸性質の変化を検討した。なお γ 線照射による水分量の変化は認められなかった。

2. 測定方法

1) アミログラフイー

Table 1. Moisture and amylose contents of starches

Starch	Moisture (%)	Amylose*(%)
Amylomaize VII starch	14.9	64.7
Amylomaize V starch	15.0	49.3
Normal corn starch	12.9	24.0
Waxy corn starch	15.1	—
Potato starch	14.7	23.3

* Determined by amperometric titration method.¹³⁾

ブラベンダーアミログラフを使用し、試料濃度はデンブン乾物として4~10%で、常法により25℃から92.5℃まで毎分1.5℃の割合で上昇させ、92.5℃で10分間保ったのち、25℃まで冷却した。なおアミロメイズVIIデンブンは通常の方法では粘度を示さなかったの、塩化カルシウム溶液(比重1.25)中で測定した。

2) 比粘度

デンブンを0.4%となるように1N水酸化ナトリウム溶液に溶解し、No. 1のオストワルド粘度計を用いて落下速度を35℃で測定し、比粘度(相対粘度-1)として表わした。

3) pH および酸度

デンブン5gに20mlの蒸留水を加えてよく攪拌し、日立-堀場pHメーター(F-5型)で10分後にpHを測定した。さらに同試料をN/50水酸化ナトリウム溶液でpH 8.5まで滴定し、滴定値を酸度とした。

4) 還元糖値

デンブン5gに蒸留水20mlを加え1時間攪拌後、遠心分離して上澄液をとり、残留物をさらに20mlの蒸留水で同様に処理し、全量を50mlとしたものについてSomogyi-Nelson法¹⁴⁾で還元力を測定し、デンブン当りの還元糖の重量割合をグルコースを標準として算出した。

5) ヨウ素呈色度

デンブンハンドブックの方法¹⁵⁾に準じて100ml中にデンブン4mg、ヨウ素2mg、ヨウ化カリウム20mgを含む溶液の吸光度を日立UV-VIS 139型分光光度計で測定し、青価(680nmの吸光度)および最大吸光度を示す波長(λ_{max})を求めた。

6) カルボニル数¹⁶⁾

デンブン1gに0.1N塩酸ヒドロキシアミン溶液20ml、0.1N水酸化ナトリウム10ml溶液を加え20分室温で放置後、メチルオレンジを指示薬として0.1N塩酸で滴定した。カルボニル数はデンブン1g中に含まれるカルボニル基のmg数で表わした。

7) β -アミラーゼによる分解率

デンブン30mgに1N水酸化ナトリウム溶液を2ml加えて冷室で1夜放置して溶解させ、塩酸で中和し、これにpH 4.8の0.2M酢酸緩衝液5mlおよび β -アミラーゼ(甘藷 β -アミラーゼ500単位/mg, Boehringer社)50単位を加えて蒸留水で全量を50mlとし、35℃で24時間反応を行ない、生成したマルトースをSomogyi法¹⁷⁾で定量した。なおこの生成マルトース量はさらに長時間酵素作用を継続させても変わらないことから、こ

れをもって最終分解率とした。また全炭水化物量をフェノール、硫酸法で測定し、分解率を次式により求めた¹⁸⁾。

$$\beta\text{-アミラーゼ分解率} = \frac{\text{生成マルトース量 (mg)}}{\text{マルトースとして測定した全炭水化物量 (mg)}} \times \frac{324}{342} \times 100$$

β -アミラーゼ活性の測定は可溶性デンプンを用い 25°C で反応させ、1分間に 1 μ mole のマルトースを生成する酵素量を1単位とした。

実験結果および考察

1. アミログラフィーによる解析

2万~100万 rad の線量で γ 線照射されたデンプンのアミログラムを Fig. 1 に示した。照射線量の増加に

Fig. 1-1. Amylograms of irradiated starches

* Amylomaize VII starch was determined in concentrated CaCl_2 solution (sp. gr. 1.25)

—: Non-irradiated - - - - - : 2×10^4 rad
 - · - · - : 5×10^4 rad - · - · - : 10×10^4 rad
 - · - · - : 20×10^4 rad - · - · - : 50×10^4 rad
 - · - · - : 1000×10^4 rad

Fig. 1-2. Amylograms of irradiated starches

つて用いたすべてのデンプンで、糊化開始温度および最高粘度を示すときの温度の低下、最高粘度の減少が見られた。普通トウモロコシデンプンでは糊化開始温度および最高粘度を示すときの温度はかなり低下したが、他のデンプンでは温度の低下はわずかであった。最高粘度の減少は5万 rad の照射から明確になり、10万 rad 以上では著しい減少が見られた。この最高粘度の減少は馬鈴薯およびモチトウモロコシデンプンのような未照射デンプンの示す粘度が高いものほど顕著であった。またアミロメイズVIIデンプンは通常の方法では粘度を示さなかったのに塩化カルシウム溶液 (比重 1.25) で測定した。しかし照射による変化は見られたが、明瞭なアミログラムは得られなかった。

2. 比粘度

照射デンプンを 1N 水酸化ナトリウム溶液に溶解し、0.4% 濃度で測定した比粘度を Fig. 2 に示した。アミロメイズVIIおよびアミロメイズVデンプンは未照射のもので粘度が低くほとんど変化を示さなかった。その他

Fig. 2. Specific viscosities* of irradiated starches

* Specific viscosity as determined by ostwald viscometer at a concentration of 0.4% solution in N NaOH at 35°C

- ▲—: Amylomaize VII starch,
- △—: Amylomaize V starch,
- : Normal corn starch,
- : Waxy corn starch,
- ×—: Potato starch.

のデンプンは2万 rad の照射から比粘度の減少が見られた。比粘度の減少割合は未照射デンプンの示す粘度が高いものほど大きく、アミログラム粘度の変化と同じ傾向を示した。道口ら⁵⁾は小麦デンプンにγ線を照射し、デンプンの性質変化のうち粘度変化が最も低線量(5万

rad) 照射から起こると報告しているが同様な結果であった。以上のように2万~5万 rad 程度のγ線照射でアミログラム粘度や比粘度が変化することから、この程度の線量でデンプン粒の構造に明らかに変化が起っているものと考えられる。

3. pH および酸度

照射デンプンの懸濁液の pH は Table 2 に示したように照射線量の増加につれて低下した。未照射デンプンとの差が明確になるのは、アミロメイズVIIおよびアミロメイズVデンプンでは20万 rad の照射から、他のデンプンでは10万 rad の照射からであった。100万 rad の照射時で pH を未照射デンプンと比較すると、馬鈴薯デンプンで1.86と最も低下が著しかった。ついで普通トウモロコシデンプンの1.16、モチトウモロコシデンプンの1.20であったが、アミロメイズデンプンではさらに変化が少なくアミロメイズVデンプンで0.99、アミロメイズVIIデンプンで0.60であった。滴定酸度も pH が変化した線量から増加が見られた。

4. 上澄液中の還元糖値

照射デンプンに蒸留水を加えて水溶性物質を抽出した溶液の還元糖値を Fig. 3 に示した。10万 rad の照射まではほとんど還元力の出現は見られないが、20万 rad 以上では照射線量の増加につれて徐々に増加し、水溶性

Table 2. Acidity and pH of irradiated starches

Dose ×10 ⁴ rad	Amylomaize VII starch		Amylomaize V starch		Normal corn starch	
	Acidity*	pH	Acidity*	pH	Acidity*	pH
0	5.00	5.10	3.12	5.39	3.10	5.06
2	5.01	5.11	3.15	5.31	3.13	5.01
5	5.00	5.09	3.12	5.28	3.03	4.90
10	5.00	5.05	3.17	5.20	3.20	4.76
20	5.00	4.97	3.28	5.07	3.42	4.61
50	5.40	4.77	3.88	4.61	3.83	4.28
100	5.90	4.50	4.26	4.40	4.37	3.90

Dose ×10 ⁴ rad	Waxy corn starch		Potato starch	
	Acidity*	pH	Acidity*	pH
0	1.60	5.24	0.55	7.35
2	1.70	5.08	0.55	7.38
5	1.70	5.04	0.56	7.35
10	1.79	4.80	0.66	7.20
20	2.00	4.53	0.85	7.01
50	2.28	4.14	1.25	6.62
100	2.53	3.96	2.00	5.52

* N/50 NaOH ml. need to neutralize 5 g of starch.

Fig. 3. Reducing sugars of irradiated starches

- ▲—: Amylomaize VII starch,
 —△—: Amylomaize V starch,
 —●—: Normal corn starch
 —○—: Waxy corn starch,
 —x—: Potato starch

還元物質が生じていることが認められた。

5. ヨウ素呈色度

照射デンプンのヨウ素呈色度を Table 3 に示した。50 万 rad の照射からヨウ素呈色度は減少し未照射デンプンとの差が明確となるが、変化はわずかであり、100 万 rad の照射でも 50 万 rad のときと変らなかった。また最大吸収波長は馬鈴薯デンプンを除いて変化は見ら

れなかった。

6. カルボニル数

照射デンプンのカルボニル数を Fig. 4 に示した。20 万 rad の照射から未照射デンプンと差を生じ、照射線量の増加につれて徐々に増大した。アミロメイズデンプンは他のデンプンより変化が少なかった。カルボニル数に変化が見られた線量は還元力が増し初めた線量とほぼ同じであることから、20 万 rad の照射でデンプンのグルコース鎖が切断され、それに伴って末端基も変化する

Fig. 4. Carbonyl contents of irradiated starches

- ▲—: Amylomaize VII starch,
 —△—: Amylomaize V starch,
 —●—: Normal corn starch
 —○—: Waxy corn starch
 —x—: Potato starch

Table 3. Iodine coloration of irradiated starches

Dose $\times 10^4$ rad	Amylomaize VII starch		Amylomaize V starch		Normal corn starch	
	Blue value*	$\lambda_{\max.}^{**}$	Blue value*	$\lambda_{\max.}^{**}$	Blue value*	$\lambda_{\max.}^{**}$
0	0.793	605	0.571	605	0.350	605
2	0.800	605	0.575	605	0.344	605
5	0.803	605	0.572	605	0.356	605
10	0.796	605	0.574	605	0.340	600
20	0.794	605	0.571	605	0.339	603
50	0.771	600	0.556	600	0.337	600
100	0.770	600	0.553	600	0.330	600
Dose $\times 10^4$ rad	Waxy corn starch		Potato starch			
	Blue value*	$\lambda_{\max.}^{**}$	Blue value*	$\lambda_{\max.}^{**}$		
0	0.054	535	0.418	615		
2	0.057	535	0.414	610		
5	0.052	535	0.416	610		
10	0.052	535	0.417	605		
20	0.054	535	0.413	605		
50	0.051	535	0.389	600		
100	0.050	535	0.377	600		

* Absorbance at 680 nm. ** Wave length on exhibiting maximal absorption.

Table 4. Limits of β -amylolysis* of irradiated starches (%)

Dose $\times 10^4$ rad	Amylomaize VII starch	Amylomaize V starch	Normal corn starch	Waxy corn starch	Potato starch
0	67.8	64.1	63.6	59.3	61.0
2	67.4	63.8	63.2	59.2	60.4
5	68.0	63.8	63.2	59.2	60.6
10	66.6	63.9	63.6	59.3	60.7
20	66.3	63.8	64.0	60.1	61.1
50	64.4	62.5	64.4	60.5	61.4
100	62.5	61.4	65.0	61.6	62.1

* Each sample was incubated with sweet potato β -amylase purchased from Boehringer Co. at 35°C for 24 hrs.

ものと考えられる。

7. β -アミラーゼによる分解率

照射デンプンの β -アミラーゼ分解率を Table 4 に示した。普通トウモロコシ、モチトウモロコシおよび馬鈴薯デンプンでは、50 万 rad 以上の線量でわずかに分解率が向上する傾向を示した。これに比較してアミロメイズVIIおよびアミロメイズVデンプンでは分解率の向上はまったく見られず、逆に低下の傾向を示した。100 万 rad の照射で未照射デンプンの β -アミラーゼ分解率と比較すると、アミロメイズVIIデンプンで約 5.5%、アミロメイズVデンプンで約 2.5% の分解率の低下であり、アミロース含量が高くなるにつれて分解率の低下は大きくなった。これらの現象はデンプンを構成するアミロース、アミロペクチン分子の γ 線に対する感受性の違いによるものと考えられる。またアミロースに 100 万 rad 程度の γ 線を照射すると、 β -アミラーゼ分解率が大きく低下するという報告がなされている¹⁹⁾。すなわちアミロースは γ 線照射によりアミロペクチンよりも β -アミラーゼが作用しにくい構造に変化しやすいために、アミロース含量の高いアミロメイズデンプンでは β -アミラーゼ分解率が低下したものと推定した。

照射デンプンのアミロース含量と β -アミラーゼ分解率との関係についてはアミロースおよびアミロペクチンを用いてさらに検討中である。

要 約

市販の5種類のデンプン（アミロメイズVII、アミロメイズV、普通トウモロコシ、モチトウモロコシおよび馬鈴薯デンプン）に2万～100万radの γ 線を照射し、その試料についてアミログラフィー、比粘度、ヨウ素呈色度、還元力、pH、酸度、カルボニル数および β -アミラーゼ分解率を測定し、次の結果を得た。

(1) デンプンに γ 線を照射すると崩壊を受けることが、照射線量の増加に伴うアミログラム粘度および比粘度の低下、ヨウ素呈色度の減少、還元糖値の増加から見られた。また酸化も受けることが pH の低下、滴定酸度およびカルボニル数の増加から見られた。以上のように性質変化は用いたすべてのデンプンで見られたが、2種類のアミロメイズデンプンは他のデンプンよりも照射による変化が少なかった。これらの性質変化のうち粘度特性が最も低線量（5 万rad）で変化した。他の性質変化は 20 万 rad 以上からであった。

(2) 普通トウモロコシ、モチトウモロコシおよび馬鈴薯デンプンの β -アミラーゼ分解率は 100 万 rad の照射時でわずかに向上する傾向を示したが、アミロメイズVIIおよびアミロメイズVデンプンでは逆に分解率の低下が見られた。この分解率の低下はアミロース含量の高いアミロメイズVIIデンプンで大きかった。

終りに本実験を行なうにあたり、試料デンプンを提供くださった豊年製油株式会社および日本化薬株式会社に深謝します。 γ 線照射に御協力いただいた理化学研究所の岡沢精茂博士、アミログラフィーの測定に御便宜いただいたお茶の水女子大学福場博保教授に深謝します。また本報告をまとめるにあたり、御助言をいただいた食品総合研究所の貝沼圭二博士に深謝します。

本報告の要旨は 1975 年 4 月、日本食品工業学会第 22 回大会（名古屋）で発表した。

文 献

- 1) 三品岡良・二国二郎：農化，**33**，931 (1959)。
- 2) 三品岡良・二国二郎：農化，**34**，150 (1960)。
- 3) 梅田圭司・高野博幸・佐藤友太郎：食研報告 No. **25**，4 (1970)。
- 4) KERTESZ, Z. I., SCHULZ, E. R., Fox, G. and GIBSON, M.: *Food Res.*, **24**, 609 (1959)。

-
5) 道口正雄・横山義春・岡田郁之助: 工化, 64 , 2001 (1961).	12) BORCHERS, R.: <i>Cereal Chem.</i> , 39 , 145 (1962).
6) SAMEC, M.: <i>Die Stärke</i> , 12 , 99 (1960).	13) 小林恒夫・吉田恵一: 澱粉工誌, 8 , 48 (1960).
7) 高岡研一・河津園子・西村明美・三品岡良: 醸工, 38 , 88 (1960).	14) SOMOGYI, M.: <i>J. Biol. Chem.</i> , 195 , 399 (1952).
8) 小宮孝治・奈良省三: 食品工誌, 22 , 24 (1975).	15) 二国二郎編: デンプンハンドブック, (朝倉書店), p. 238 (1961).
9) SAMEC, M.: <i>Die Stärke</i> , 13 , 284 (1961).	16) KERR, R.W., <i>Chem. and Ind. of Starch</i> , 688 (1950).
10) WHISTLER, R.L. and PASCHALL, E.F.: <i>Starch. II. Chemistry and Technology</i> ; (Academic Press) p. 499 (1967).	17) SOMOGYI, M.: <i>J. Biol. Chem.</i> , 195 , 19 (1952).
11) SANDSTEDT, R.M., STRAHAN, D., UEDA, S. and ABBOTT, R.C.: <i>Cereal Chem.</i> , 39 , 123 (1962).	18) 貝沼圭二・古川 孝・鈴木繁男: 澱粉科学, 20 , 1 (1973).
	19) 西村明美: 農化, 35 , 510 (1961).
- (昭和 50 年 9 月 11 日受理)
-