

酸処理澱粉の脂質導入に関する研究

～肥満予防の観点から～

Studies on Introduction of Lipid into Acid Treatment Starch Granule

- In terms of Fatness Prevention -

伊藤友美・松井秀親*・安達卓生*・山田哲也*

愛知みずほ大学人間科学部(兼短期大学部), *名城大学農学部

Tomomi ITO, Hidechika MATSUI*, Takuo ADACHI* and Tetsuya YAMADA*

Department of Human Sciences, Aichi Mizuho College(Aichi Mizuho Junior College), *Faculty of Agriculture, Meijo University

Abstract

Eight species starch granules (normal-maize, amylo-maize, waxy-maize, wheat, potato, sweet-potato, cassava and sago) were treated in the three different acidic n-butanol solutions { one ml of aqueous hydrochloric acid solutions (1N, 2N and 4N, respectively) were added to n-butanol (20ml) } for 3 days at 50°C.

After acid treatment, these granules were thoroughly washed with ethanol and suspended in water under gentle shaking for extraction of soluble portion in these granules for 5h at 50°C. SEM image of the dried acid-water treatment starches (AWTS) showed that they have slots and cracks at their surface.

The hydrolysis ratios of AWTS were 23% – 70%. Hydrolysis ratios of amylose in AWTS were estimated by Iodine color method. Amylose in Amylo-maize was more hydrolyzed than that of Normal-maize. In spite of high degradation of granule, amylose in wheat was the most resistant. The above results suggest that situation of amylose in starch granule might be different among starch species, and it might affect on resistance against acid attack. Introduction of two kinds of lipid { 1) fatty acid mixture (methyl oleate : methyl palmitate = 3 : 1), and 2) rape seed oil } into AWTS was done under ultra high pressure (600Mpa) for 30min at 30°C. The results of incorporated lipid volume were various among starch species, acid conditions and lipid species. The best was 115% in the case of waxy-maize (2N acid) in rape seed oil.

Keyword: starch granule ; acid treatment and water extract ; starch with incorporated lipid by ultra high pressure

1. 緒言

肥満は糖尿病や高血圧, 高脂血症などの生活習慣病につながり, これらをメタボリックシンドロームと称して注目されている。肥満の原因の1つに脂質の摂取量増加があり, エネルギー摂取量に占める脂質からのエネルギー割合である脂質エネルギー比率は年々増加している。そのため近年, 食品素材の開発が進み, 特にダイエット食品が注目を集めている。

そこで我々は澱粉粒内に脂質を導入した食品素材の開発を試みた。そなわち, 澱粉に孔を空け, そこへ脂質を導入することにより, 単に脂質を10g摂取すると90kcalのエネルギーになるのが, 半分を澱粉に置き換えると65kcalになり, 摂取エネルギーを抑えることができるので, ダイエット食品に利用できるものと考えた。

脂質包摂澱粉については, すでにサンエイ糖化機

で開発されている^{1),2)}が、孔を空けるために高価な酵素を用い、それを除去するために時間がかかるという欠点がある。そこで本研究では酸処理により孔を空けることを試みた。酸処理方法は「Nägeli デキストリン」の調製法と呼ばれているが、我々は酸濃度を変化させて処理することにより澱粉が分解され、微細な孔が生じることをすでに報告³⁾している。しかし酸処理だけでは孔が微細で分解した糖が澱粉粒内に残っているため、脂質が入り難いと思われる。そこで、酸処理後に水抽出を行うことで有孔澱粉を調製し、その性状を調べるとともに、超高压処理により脂質を導入して脂質導入澱粉を調製し、新規食品素材として利用可能かどうか検討した。

2. 試料および実験方法

(1) 実験材料

実験に用いた澱粉は、トウモロコシ澱粉(ノーマル, ワキシー, アミロの3種類, いずれも日本食品化工(株)製), 小麦澱粉(グリコ栄養食品(株)製), 馬鈴薯澱粉(黒柳製粉製), サツマイモ澱粉(サンエイ糖化(株)製), キャッサバ澱粉(サンエイ糖化(株)提供), サゴ澱粉(サンエイ糖化(株)提供)の8種類を用いた。脂質にはオレイン酸メチル(和光純薬工業(株)製)とパルミチン酸メチル(和光純薬工業(株)製)の3対1混合物と市販のキャノーラ油(日清キャノーラ製)を用いた。

(2) 酸処理法⁴⁾

各試料澱粉(5g)にブタノール(20ml)と1N, 2N, 4Nの各濃度に調製した塩酸(1ml)を加え、軽く振盪して50℃, 72時間反応させた。反応後、遠心分離(3000rpm, 15min)し、沈澱部をエタノールで十分洗浄後、エーテルで洗浄、乾燥したものを酸処理澱粉(Acid treatment starch)とした。

(3) 水抽出法

酸処理澱粉(1g)に蒸留水(15ml)を加え、50℃で5時間振盪抽出後、遠心分離(3000rpm, 15min)し、沈澱部を十分エタノールで洗浄後、エーテルで洗浄、乾燥したものを水抽出澱粉(Water extract starch)とした。

(4) 脂質導入(高压処理法)

水抽出澱粉(0.3g)に脂質(3ml)を加え、ポリエチレンの袋に密閉し、超高压処理機 MFP7000(MITUBISHI製)で超高压処理(600MPa, 30℃, 30min)した。処理後、全量をエッペンドルフチューブに移し、遠心分離(12000rpm, 0℃, 10min)して上清を除去後、倒置して付着している脂質を取り除き、脂質導入澱粉とした。

(5) 吸着脂質量

導入前の水抽出澱粉の重量を脂質導入澱粉の重量から差し引いた値を澱粉に吸着した吸着脂質量とした。

(6) 全糖量測定

酸処理澱粉を水抽出後遠心分離した上澄み液の全糖量測定を、フェノール-硫酸法³⁾により測定した。すなわち、希釈した上澄み液(1.0ml)に5%フェノール(1.0ml)を加えて混合し、さらに濃硫酸(5.0ml)を速やかに入れてよく混合した。放冷後、分光光度計(日本分光製)を用いて490nmの吸光度を測定し、検量線から全糖量を求めた。

(7) ヨウ素澱粉反応測定⁴⁾

水抽出澱粉(50mg)を20%水酸化ナトリウム(5ml)に溶解し、蒸留水(45ml)で希釈後、塩酸で中和、さらに10倍希釈した。その溶液(3ml)に0.01Nヨウ素溶液(0.1ml)を添加し、分光光度計(日本分光製)を用いて吸収スペクトルを測定した。測定波長は450nm~750nmで行った。各スペクトルから最大吸収波長(λ_{max})を求めた。また680nmの吸光度とフェノール-硫酸法³⁾で求めた試料溶液の全糖量から、青価(Blue value)を計算した。

(8) 走査型電子顕微鏡観察

酸処理澱粉と水抽出澱粉を日立イオンスパッター(E-1010 日立製)でAu-Pt蒸着処理後、走査型電子顕微鏡(S-3000H型 日立製)を用いて3000倍で観察した。

3. 結果および考察

(1) 水抽出による分解割合

各試料澱粉を各濃度で酸処理および水抽出した抽出液の糖量から澱粉の分解度(%)を算出した。その結果をFig. 1に示した。

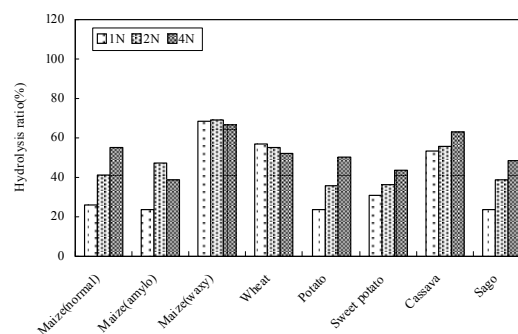


Fig. 1 Hydrolysis ratio of acid-water treatment starch

どの澱粉も25~70%分解されていることから澱粉が酸処理により分解され、水抽出により溶け出したことが示唆される。また、ワキシートウモロコシ澱粉と小麦澱粉は1Nでも分解が進み過ぎて細分化して見かけの値が逆転しているが、それ以外の澱粉粒

は、酸濃度が高くなる程分解が進んでいることがわかる。

(2) ヨウ素澱粉反応

各種澱粉を各濃度で酸分解および水抽出処理した澱粉のヨウ素澱粉反応の結果を Table 1-1 および Table1-2 に示した。一般に最大吸収波長 (λ_{max}) は澱粉粒に存在するアミロースの長さを、青価(Blue value) はアミロースの量を表す。

その結果、どの澱粉においても最大吸収波長(λ_{max})、青価 (Blue value) ともにコントロールである生澱粉に比べ、酸処理および水抽出澱粉の方が値が低く、また酸濃度が高くなる程、その値が低くなることから、酸によって鎖が切れ、短鎖が増加したことが示唆される。

Table 1-1 Iodine color reaction (λ_{max}) of acid-water treatment starch

	λ_{max} (nm)			
	Control	1N	2N	4N
Maize(normal)	603	578	578	577
Maize(amylo)	603	572	558	557
Maize(waxy)	540	-	-	-
Wheat	611	582	577	571
Potato	603	566	558	561
Sweet potato	604	564	564	565
Cassava	604	570	563	564
Sago	619	574	562	565

Table 1-2 Iodine color reaction (Blue value) of acid-water treatment starch

	Blue value*(Abs./100mg of starch)			
	Control	1N	2N	4N
Maize(normal)	0.256 (100)	0.137 (54)	0.116 (45)	0.110 (43)
Maize(amylo)	0.445 (100)	0.226 (51)	0.097 (22)	0.087 (20)
Maize(waxy)	0.036 (100)	0.007 (19)	0.007 (19)	0.008 (22)
Wheat	0.280 (100)	0.203 (73)	0.139 (50)	0.129 (46)
Potato	0.265 (100)	0.087 (33)	0.066 (25)	0.044 (17)
Sweet potato	0.258 (100)	0.080 (31)	0.073 (28)	0.046 (18)
Cassava	0.223 (100)	0.061 (27)	0.062 (28)	0.062 (28)
Sago	0.304 (100)	0.093 (31)	0.046 (15)	0.067 (22)

* Blue value is coefficient of absorbance at 680nm.

(), Rate for blue value of control

Table1-2 の () 内はコントロールである生澱粉の Blue value 値に対する水抽出処理澱粉の値を%で示

した。ワキシートウモロコシ澱粉とキャッサバ澱粉においては、1N の酸で 70~80%まで分解されているので酸の濃度がそれ以上高くなっても値は低下しなかった。しかし、その他の澱粉においては酸濃度が高い程、低下していた。また、アミロース含量を高めたアミロトウモロコシ澱粉は、一般に糊化し難いと言われているが、2N, 4N の酸で 80%近く値が低下していることから、むしろノーマルよりアミロのアミロースが酸に切れ易いことがわかり、酸処理により非結晶領域のアミロースが選択的に切れることが示唆される。このことは前報告²⁾と一致する。

(3) 走査型電子顕微鏡観察

各澱粉を酸処理した後と水抽出した後の澱粉粒を走査型電子顕微鏡で 3000 倍で観察した。その結果を Fig. 2-1 から Fig. 2-8 に示した。

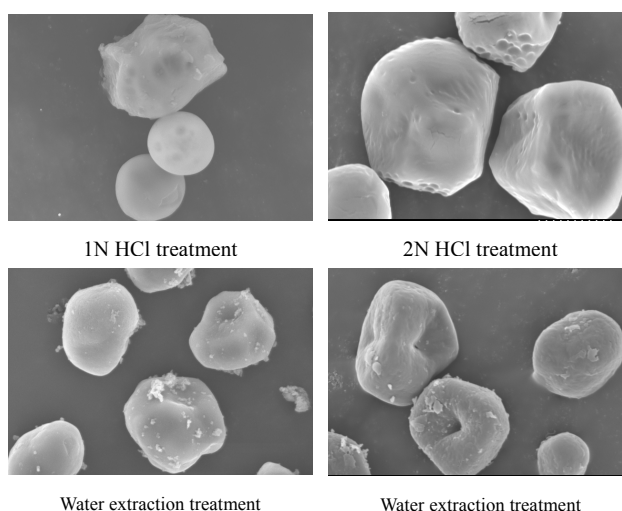


Fig. 2-1 Scanning electron micrographs of acid-water treatment maize (normal) starch ($\times 3000$)

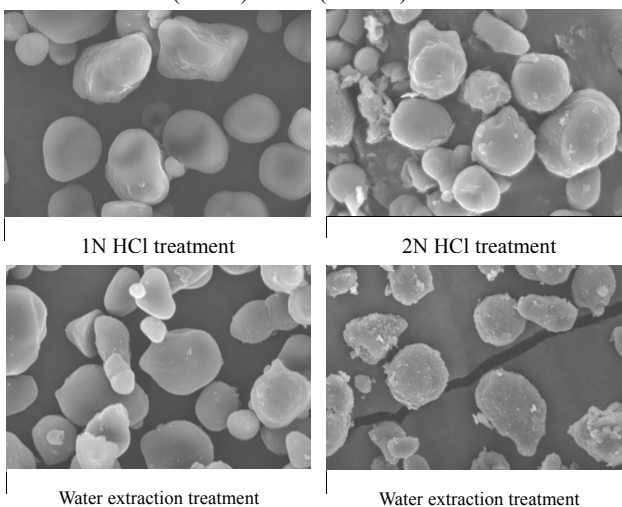


Fig. 2-2 Scanning electron micrographs of acid-water treatment maize (amylo) starch ($\times 3000$)

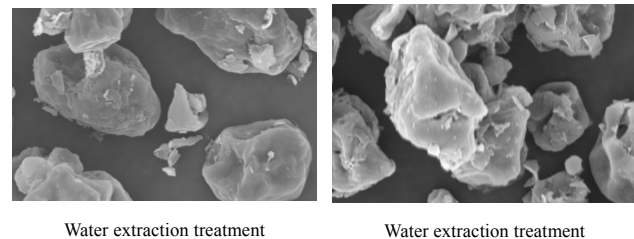
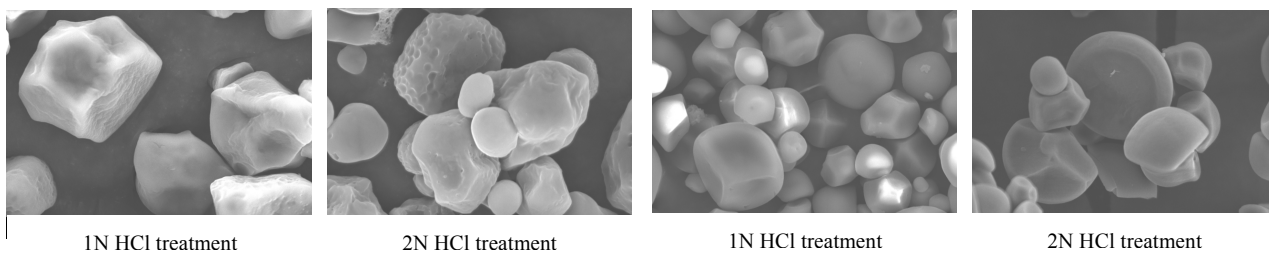


Fig. 2-3 Scanning electron micrographs of acid-water treatment maize (waxy) starch ($\times 3000$)

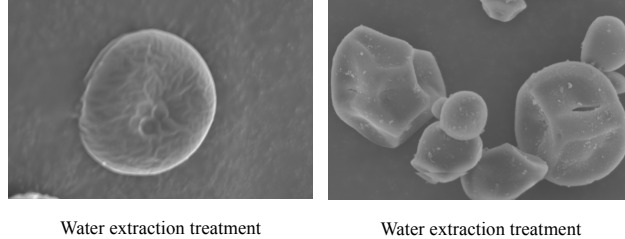
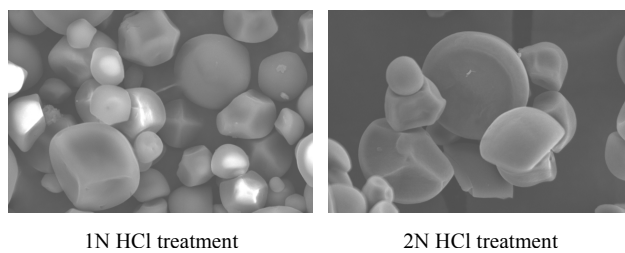


Fig. 2-6 Scanning electron micrographs of acid-water treatment sweet potato starch ($\times 3000$)

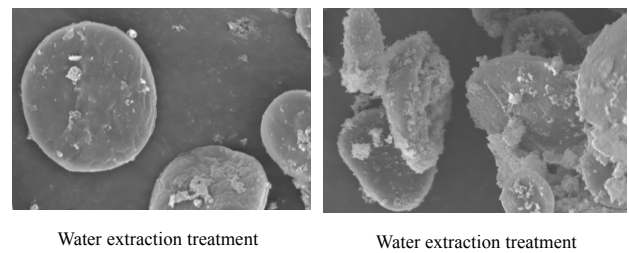
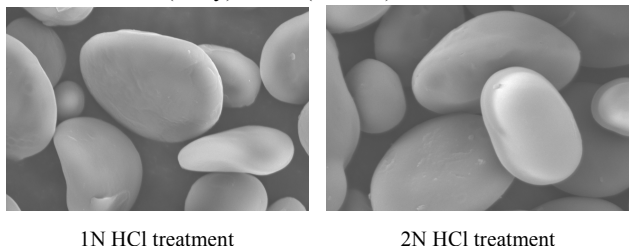


Fig. 2-4 Scanning electron micrographs of acid-water treatment wheat starch ($\times 3000$)

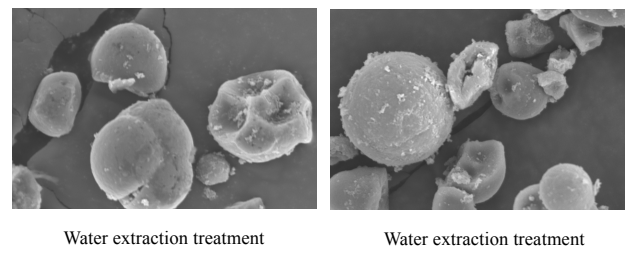
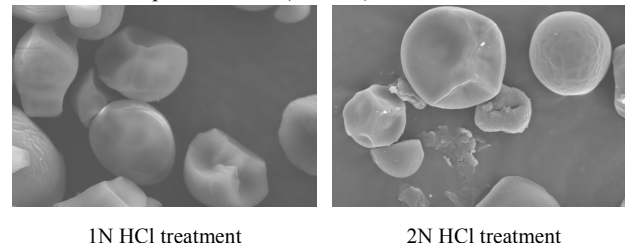


Fig. 2-7 Scanning electron micrographs of acid-water treatment cassava starch ($\times 3000$)

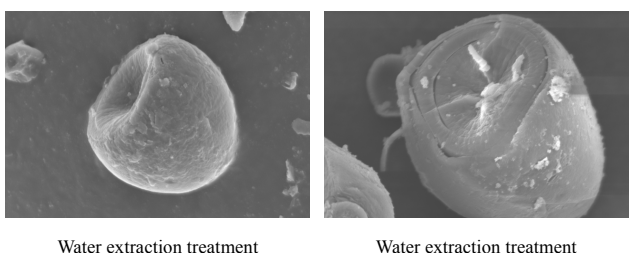
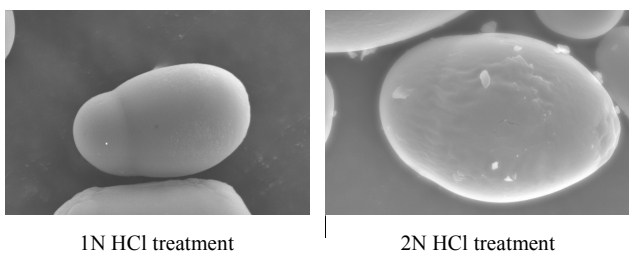


Fig. 2-5 Scanning electron micrographs of acid-water treatment potato starch ($\times 3000$)

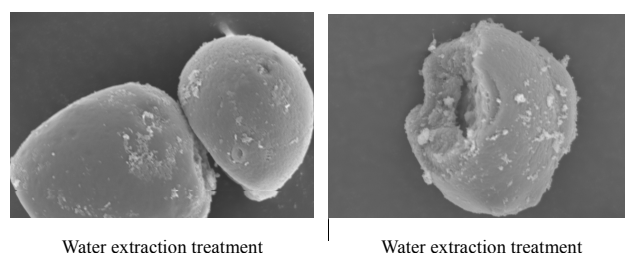
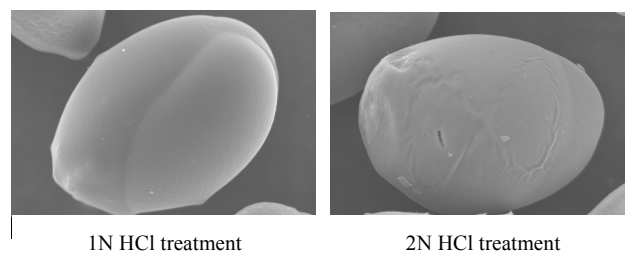


Fig. 2-8 Scanning electron micrographs of acid-water treatment sago starch ($\times 3000$)

どの澱粉粒においても上の酸処理後の澱粉粒では表面にシワや孔が確認できる程度であるが、下の水抽出後ではくぼみや亀裂になり、孔から出てきた破片のようなものがまわりに確認された。このことから澱粉粒内部で分解が起こっていることがわかる。しかし、澱粉粒の外観に比べて水抽出による分解割合 (Fig. 1) の分解が著しいことから抵抗性のある粒とない粒が分布して均一に分解されるのではないことが示唆される。

水抽出により、孔がはっきりと確認できるものと推測していたが、予想以上にくぼみや亀裂が多くみられた。なお、4N の澱粉粒は損傷が大きかったため、脂質導入は 1N と 2N で行った。

(4) 脂質導入澱粉の吸着脂質量

酸処理および水抽出澱粉に対する吸着した脂質量の割合 (%) を Fig. 3-1 および Fig.3-2 に示した。

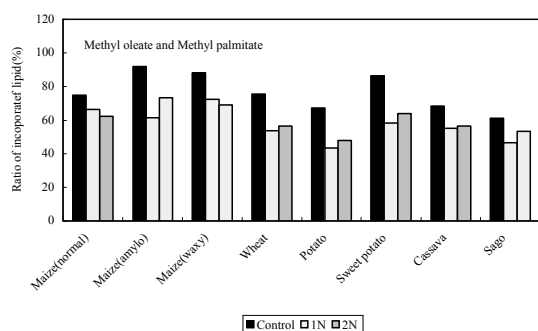


Fig. 3-1 Rate of incorporated lipid (Methyl oleate-methyl palmitate mixture) to starch

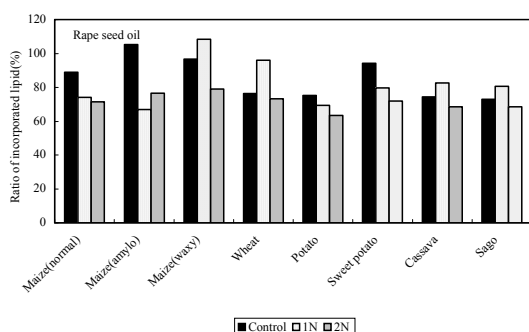


Fig. 3-2 Rate of incorporated lipid (Rape seed oil) to starch

その結果、オレイン酸とパルミチン酸を 3:1 で混合した脂肪酸メチルの吸着割合 (Fig. 3-1) では、コントロールである生澱粉の方が多く脂質を吸着しているが、市販のキャノーラ油 (トリグリセリド) の吸

着割合 (Fig. 3-2) では、酸処理澱粉の方が多く脂質を吸着している傾向がみられた。このことから、酸処理によって澱粉粒の表面構造が変化したことが示唆される。また、1N と 2N を比較すると、オレイン酸とパルミチン酸を 3:1 で混合した脂肪酸では、ほとんどの澱粉において 2N で酸処理した澱粉の方が、吸着脂質量が高い値を示したのに対し、キャノーラ油では、1N で酸処理した澱粉の方が吸着脂質量が高く、ワキシートウモロコシ澱粉が最も高い値を示した。このことから、脂質の種類の違い (脂肪酸メチルとトリグリセリド) で異なる挙動を示すことが示唆された。

(5) 脂質導入澱粉のエネルギー量

脂質導入澱粉 10g 当たりのエネルギーを算出し、Table 2-1 および Table 2-2 に示した。その結果、最もカロリーが低かったのは、2N で酸処理した馬鈴薯澱粉で、脂肪酸 (Table 2-1) では 56kcal、キャノーラ油 (Table 2-2) では 59kcal であった。脂質 10g 摂取すると 90kcal になることから、それぞれ 38%、34%エネルギーを抑制できる。このことから、低カロリー油脂として利用できると思われる。

Table 2-1 Energy of starch with incorporated lipid

	Methyl oleate and methyl palmitate		
	Control	1N	2N
Maize(normal)	61kcal	60kcal	59kcal
Maize(amylo)	64kcal	59kcal	61kcal
Maize(waxy)	63kcal	61kcal	60kcal
Wheat	62kcal	58kcal	58kcal
Potato	60kcal	55kcal	56kcal
Sweet potato	63kcal	58kcal	60kcal
Cassava	60kcal	58kcal	58kcal
Sago	59kcal	56kcal	57kcal

kcal/10g starch incorporated lipid

Table 2-2 Energy of starch with incorporated lipid

	Rape seed oil		
	Control	1N	2N
Maize(normal)	64kcal	61kcal	61kcal
Maize(amylo)	66kcal	60kcal	62kcal
Maize(waxy)	65kcal	66kcal	62kcal
Wheat	62kcal	64kcal	61kcal
Potato	61kcal	61kcal	59kcal
Sweet potato	64kcal	62kcal	61kcal
Cassava	61kcal	63kcal	60kcal
Sago	61kcal	62kcal	60kcal

kcal/10g starch incorporated lipid

- 6) Takeda, C., Takeda, Y. and Hizukuri, S., Physicochemical Properties of Lily Starch. Cereal Chem., **60**, 212-216(1983).

4. 要約

8種類の澱粉を1N-4Nで酸処理し、さらに水抽出することで有孔澱粉を調製した。この酸処理および水抽出澱粉の性状を調べるとともに、2種類の脂質を高圧処理により導入し、脂質導入澱粉を調製した。この脂質導入澱粉が新規食品素材として利用できるか検討した、

- ・ 酸処理および水抽出処理により、どの澱粉粒も予想に反して空孔が見られず外部から削られているものが多かった。また、外見的变化は少なくても、青価や分解割合からみると分解が著しく起きていることから、抵抗性のある粒とない粒が分布していて均一に分解されるのではないことが示唆される。
- ・ 酸処理および水抽出澱粉を超高圧処理により2種類の脂質（脂肪酸メチルとトリグリセリド）を導入したところ、脂質の種類により吸着（導入）脂質量は異なる挙動を示した、また脂肪酸メチルを導入した澱粉においては、酸処理および水抽出した澱粉粒よりも生澱粉粒の方がよく脂質を吸着（導入）したことから、酸処理により、澱粉粒の表面構造が変化したと思われる。
- ・ 脂質導入澱粉のエネルギーを比較した結果、馬鈴薯澱粉に脂質を導入したものが最もエネルギーが低く、脂質のみ摂取した場合に比べて34から38%エネルギーを抑制できることから、低カロリー油脂として利用が期待できるものと思われる。

5. 参考文献

- 1) 小石真純, 本田宏隆, 鈴木一正, 伊藤房直, 多孔性担体及びこれを用いた製剤, 並びにそれらの製造方法, 特開平 5-112469 号(1993.5.7).
- 2) 石井孝典, 長谷川信弘, 勝呂公明, 鈴木一正, 粉末製剤及びその製造方法, 特開平 8-277230 号(1996.10.22).
- 3) 山田哲也, 玉置真司, 加藤俊次, 安達卓生, 澱粉粒の酸処理で生成する分解物とその分子構造の検討, 名城大学農学部学術報告, 39, 47-56 (2003).
- 4) Robyt, J. F., Choe, J. Y., Hahn, R. S. and Fuchs, E. B., Acid modification of starch granules in alcohols : effects of temperature, acid concentration, and starch concentration, Carbohydr. Res. **281**, 203-218 (1996).
- 5) Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. and Smith, F., Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. Analytical Chemistry, **28**, 350-356 (1956).