

バレイショでん粉の高度利用技術の開発 (第1報)

—バレイショ生でん粉の酵素分解—

宇野 豊子, 中川 良二, 富永 一哉, 下林 義昭

Useful Utilization of Potato Starch (Part I) — Enzymatic Degradation of Raw Potato Starch —

Toyoko UNO, Ryoji NAKAGAWA
Kazuya TOMINAGA, Yoshiaki SIMOBAYASHI

抄 録

バレイショ生でん粉の酵素分解条件について検討した。

生でん粉分解酵素 GODO-CRA (*Corticium rolfsii* AHU9627) を使用し, 原料バレイショの品種及びでん粉物性と酵素分解性との関係, 前処理の効果, 限外ろ過膜を使用した分解方法などについて試験した。

1. まえがき

北海道の主要な農産加工品であるバレイショでん粉¹⁾の高度利用, 用途拡大を図ることを目的に, 現在, バレイショでん粉利用の大きな比率を占めている酵素糖化²⁾について生でん粉分解酵素を使用した直接糖化³⁾の条件を検討した。

糊化したでん粉に比べ, 生のでん粉の酵素分解性は低下するが, バレイショでん粉では特にその程度が大きい。

バレイショでん粉は他のでん粉に比べ, 粒子が大きく結晶性が高い, 加熱糊化時の粘度が高い, リン酸含有量が高い等幾つの特徴があげられる。これらはカマボコ, 麺類等への固有用途としては優れた特性となるが, でん粉を生状態で酵素分解する場合には分解率を低下させる原因になっていると考えられている。しかし, まだ, 十分な検討が加えられていないので, 物性の異なる種々のバレイショ生でん粉について酵素分解を行い, 粒径, 加熱糊化時の最高粘度, リン酸含有量と酵素分解性との関係について検討した。また, 前処理, 酵素分解方法についても検討を加えた。

試験は(1)原料バレイショの品種及びでん粉の物性と酵素分解性との関係, (2)粉砕, 高压処理⁴⁾等の前処理による分解率向上の効果, (3)限外ろ過膜を使用した酵素分解方法について行った。

2. 試験方法

でん粉物性と酵素分解性との関係については道立中央農試で調製, 分析したサンプルを, その他の試験には上川北部合理化でん粉工場から提供されたでん粉を使用した。

生でん粉分解酵素は北海道大学応用菌学教室が *Corticium rolfsii* AHU9627 から分離し^{5) 6)}, 合同酒精(株)が大量培養した GODO-CRA の試供品を使用した。この酵素はグルコアミラーゼを主体とする粗酵素で, 1 ユニット(U) はうるち米を使用し, PH4.5, 40℃で1分間に 1 μ mol のグルコースを生成する活性を示している。

顕微鏡写真は日本電子製走査型電子顕微鏡 JMS - 25 S により撮影した。

表1 バレイショ生でん粉の酵素分解条件

バレイショでん粉	20%溶液 (pH3.5 酢酸緩衝液)
	酵素 GODO-CRA 100U/g (<i>Corticium rolfsii</i> AHU9627)
45°C 振盪	
	一定時間毎
上澄液の還元糖測定	

限外ろ過膜はアドヴァンテック製 UP-20 (分画分子量20,000)を使用した。限外ろ過液中の糖成分分析はアミド-80 カラムを使用し、東ソー製高速液体クロマトグラフィにより行った。

酵素分解反応は表1に示した条件で行い、一定時間毎に懸濁液の一部をとり、遠心分離後の上澄液について Somogyi-Nelson 法により、還元糖量を測定した。分解率は反応開始前の全糖に対する比から求めた。

3. 試験結果及び考察

マイクロ波処理は北海道電力総合研究所のマイクロ波乾燥機を借用して行った。

高圧処理はでん粉をプラスチック製の袋に真空パックして、神戸製鋼所製Dr.CIP 高圧処理装置により、4000 kg/cm² で5分間加圧した。

(1)原料バレイショの品種及びでん粉の物性と酵素分解性との関係

窒素、リン、カリの施肥量、栽培地、収穫時期等を変えて、道立中央農試、十勝農試において、試験栽培した農林1号、紅丸、エニワ、コナフブキの4品種のバレイ

表2 酵素分解でん粉試料の分析値

※中央農試分析

		平均粒径 μm	アミログラフ B. U.		灰分 mg/100mg	リン酸 P mg/100g	アミロース %
			最高粘度	ブレークダウン			
農林一号	平均	32.5	741	107	268	44.1	26.8
	範囲	29.3~34.3	664~856	22~264	215~306	33.8~48.4	25.3~28.0
紅丸	平均	42.9	986	633	247	41.9	26.3
	範囲	35.5~45.1	792~1,184	242~979	195~298	35.1~49.0	24.8~28.0
エニワ	平均	40.5	1,269	978	361	59.3	21.7
	範囲	38.5~43.8	1,184~1,440	726~1,298	320~395	53.3~63.0	20.8~23.8
コナフブキ	平均	40.6	1,003	364	331	54.9	24.5
	範囲	38.2~43.6	840~1,136	110~572	285~370	49.7~60.4	22.5~26.0

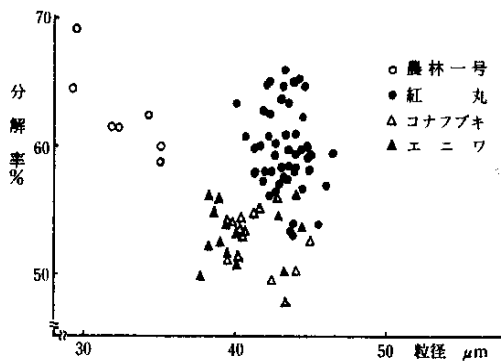


図1 でん粉の粒径と酵素分解率との関係

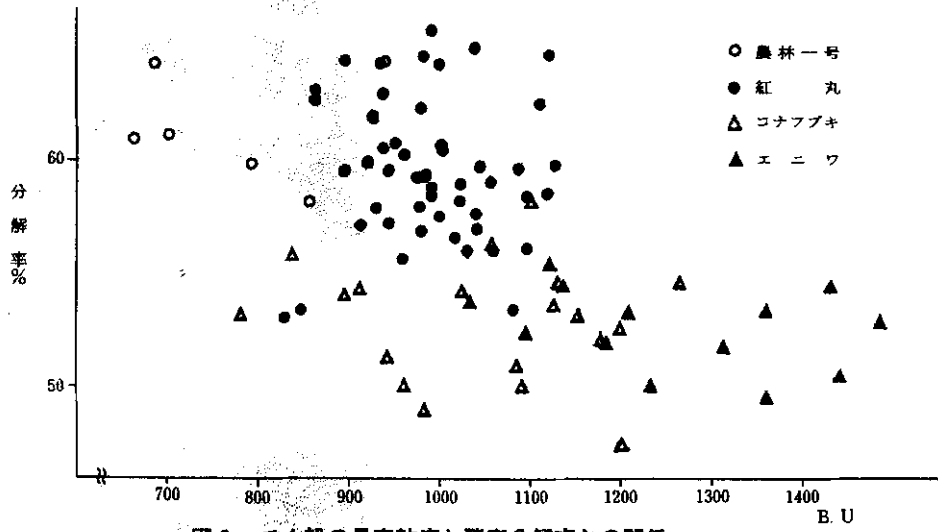


図2 でん粉の最高粘度と酵素分解率との関係

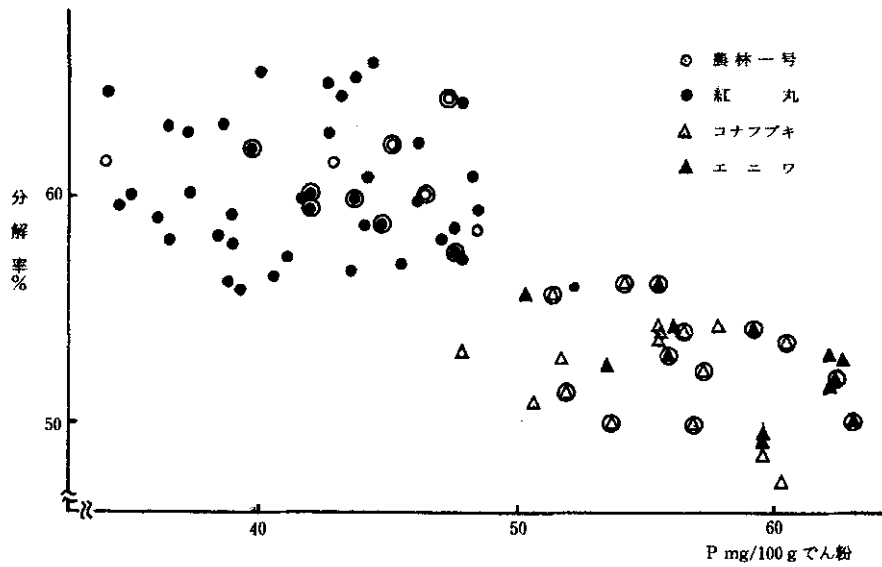


図3 でん粉中のリン酸含有量と酵素分解率との関係

シヨから調製された約 90 試料について酵素分解を行った。

使用した試料の平均粒径, アミログラフ値, 灰分, リン酸含有量, アミロース成分について, 各品種の濃度範囲及び平均値⁷⁾を表 2 に示した。分析値は施肥量, 栽培地等によって同一品種間でもある程度の変動は見られるが, 品種による影響の方が大きかった。

これらの試料について, GODO - CRA 酵素を使用して, 表 1 に示した条件で酵素分解を行い, 1, 3, 7, 24, 48 時間後の分解率を求めた。

各試料の 48 時間後の分解率と平均粒径, 糊化時の最高粘度, リン酸含有量との関係を図 1 ~ 3 に示した。

分解率の高い品種は農林 1 号, 紅丸で, エニワ, コナフブキは分解率が低かった。

農林 1 号は平均粒径が小さく, 最高粘度, リン酸含有量も低い。それに対して, 紅丸は平均粒径が大きく, 最高粘度もコナフブキと同程度であったが, リン酸含有量は低い方に属している。

エニワ, コナフブキは平均粒径, 最高粘度, リン酸含有量とも高い値を示している。

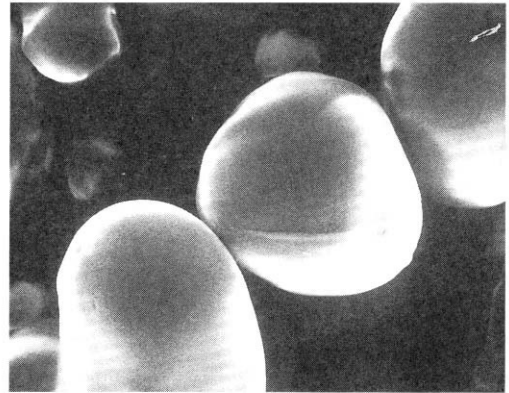
でん粉の粒子径, 糊化粘度, リン酸含有量等は個々に独立して変化するのではなく, 相互に影響し合っていると思われるので, 一概には結論づけられないが, 平均粒径, 最高粘度, リン酸含有量の中では, リン酸含有量が酵素分解率と最も高い相関関係を示した。

バレイシヨでん粉にはリン酸基がグルコース 300 個に 1 個の割合でエステル結合しており, リン酸基が結合しているグルコースの手前で酵素分解反応がストップするといわれている。

この試験の結果では, リン酸含有量 50mgP/100g, 酵素分解率 56% 近辺を境として, 農林 1 号, 紅丸とエニワ, コナフブキのグループに大きく分けられた。農林 1 号, 紅丸のリン酸含有量は 34~49mgP/100g で 48 時間後の分解率は 56~66%, 一方, エニワ, コナフブキは 50~63 mgP/100g で 49~57% の分解率であった。

施肥条件, 収穫時期の異なる全てのでん粉について示した結果ではバラツキが多いが, 施肥条件, 収穫時期を同一の標準条件で栽培したでん粉(図中, 大丸で囲んだ結果)に限定して見ると, 相関係数 -0.8 でリン酸含有量が高い程酵素分解率は低下した。

(2) 粉碎, 高圧処理等の前処理による分解率向上の効果
バレイシヨでん粉は粒子が大きくて表面積が小さいた



対 照



乳鉢粉碎

図 4 乳鉢粉碎バレイシヨでん粉粒子の電子顕微鏡写真(×1000)

め, また, 結晶性が高いために, 他の穀類でん粉のように酵素が粒子の内部にまで侵食することが出来ず, 酵素分解性が低いと考えられるので, 酵素分解に先立って, 粉碎, 高圧処理などで, でん粉粒子を一部破壊した場合の効果について検討した。

1) マイクロ波処理

1Kw, 2Kw 出力のマイクロ波乾燥機で 1 分間処理した。

マイクロ波処理では, 過度になると糊化状態となって, でん粉粒子の物理的破壊には不向きであった。

2) 乳鉢粉碎

図 4 に乳鉢粉碎前後のでん粉粒子の電子顕微鏡写真を示したが, 乳鉢粉碎によって, 球状のでん粉粒子は分割されて, 不定形となった。

紅丸とコナフブキについて, 乳鉢粉碎前後のでん粉について酵素分解を行った結果を図 5 に示した。

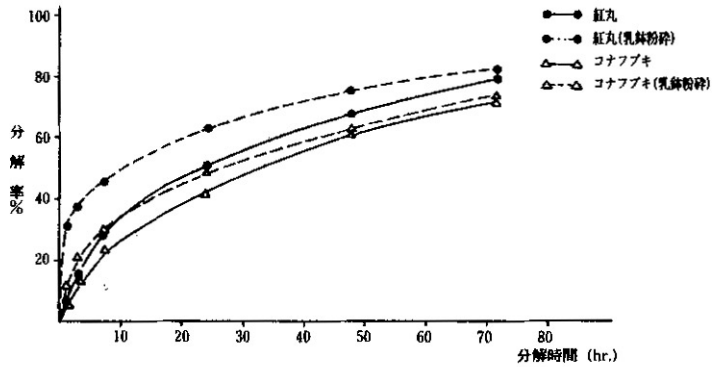
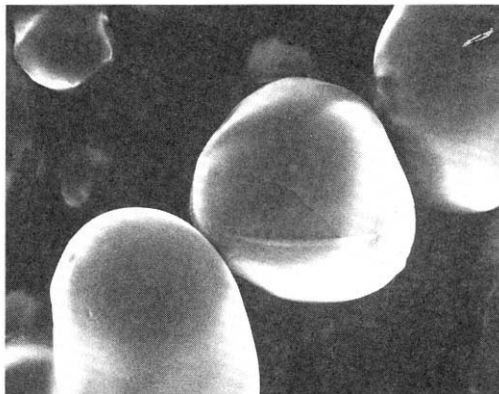
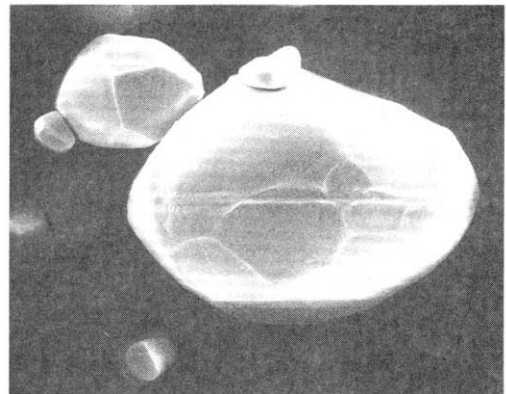


図5 乳鉢粉砕によるバレイショ生でん粉の酵素分解率の向上



対 照



高圧処理

図6 高圧処理(4000kg/cm², 5 min)バレイショでん粉粒子の電子顕微鏡写真(×1000)

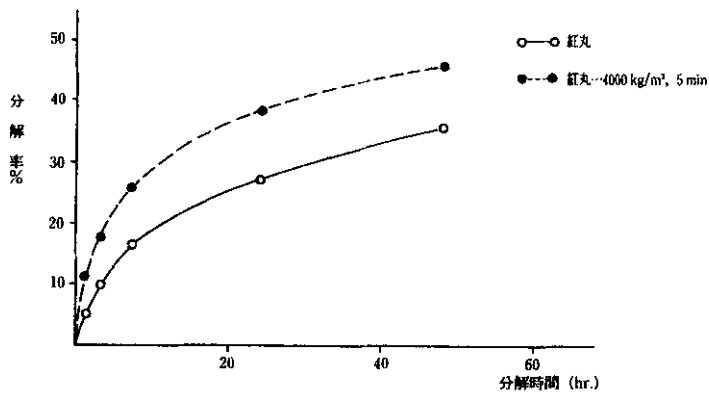


図7 高圧処理によるバレイショ生でん粉の酵素分解率の向上

粉砕の程度によって、その効果には差があり、また、48時間前後以降の分解率は近似して来るが、初期の分解速度は向上しており、ある程度の効果が見られた。

3) 高圧処理

高圧処理前後のでん粉粒子の電子顕微鏡写真を図6に

示したが、高圧によって、でん粉粒子の表面が押しつぶされて、角張った形となった。

酵素分解の結果は図7に示した。高圧処理によっても、10%前後ではあるが分解率の向上が見られた。

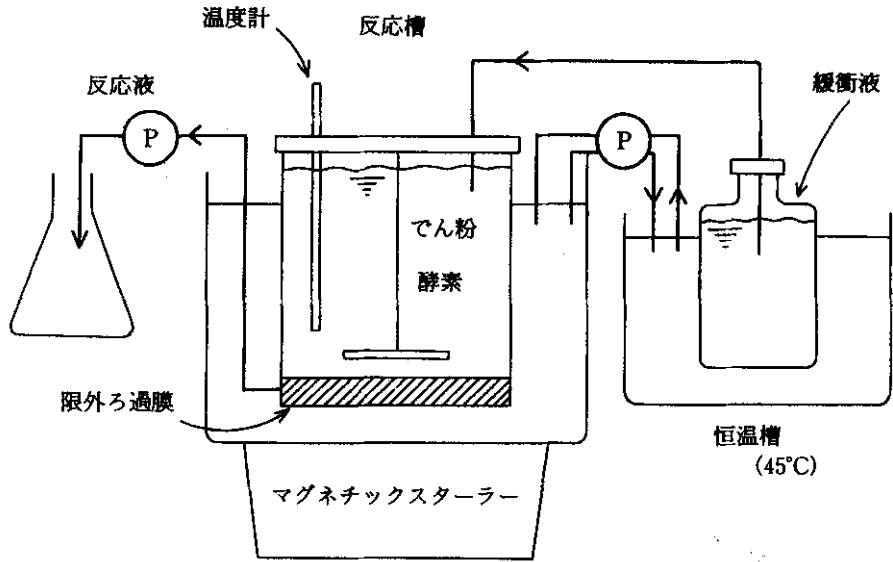


図8 限外ろ過膜を使用した酵素分解装置

(3) 限外ろ過膜を使用した酵素分解方法

酵素分解反応において、分解が進むと分解生成物による濃度阻害が起こり⁷⁾、分解速度が低下するといわれている。

そこで、図8に示したような反応槽底部に限外ろ過膜を組み込んだ装置を使用し、分解生成物を抜き出しながら、酵素分解を行った。反応槽温度は恒温水を循環させて45℃に保ち、マグネチックスターラーで内容を攪拌

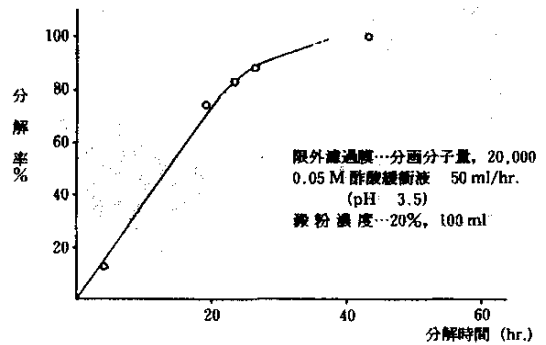


図9 限外濾過膜み使用したバレイシブ生澱粉の酵素分解

	1		2		3	
	glc.	i-mal.	glc.	i-mal.	glc.	i-mal.
反応時間(hrs)	4		19		23	
面積率 (%)	100	—	98.7	1.3	99.5	0.5

glc.: glucose i-mal.: iso-maltose

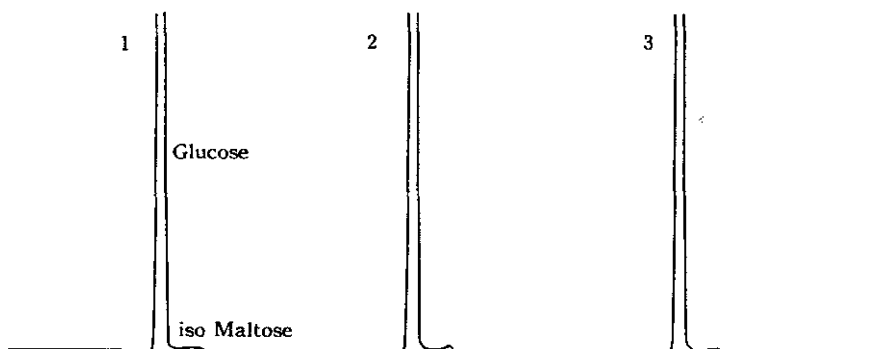


図10 酵素分解限外ろ過液のHPLC

した。反応に pH3.5 の 50mM 酢酸緩衝液 100ml とでん粉を 20%濃度、酵素 100U/g になるように加えて酵素分解を行った。ポンプにより、反応液の一部を限外ろ過膜を通して抜き出し、同量の新しい酢酸緩衝液を補給した。

限外ろ過膜を通して、一定時間内に抜き出されたろ過液中の還元糖量を測定して求めた分解率を図 9 に、ろ過液中の糖成分を図 10 に示した。

分解時間の経過による反応速度の低下が少なく、20 時間で 70%前後、30 時間で 90%と高い分解率を示した。

ろ過液中の糖成分は 99%以上がグルコースで、わずかにイソマルトースが検出された。

4. ま と め

生でん粉分解酵素 GODO - CRA (*Corticium rolfsii* AHU 9627) を使用したバレイショ生でん粉の酵素分解条件及び前処理、限外ろ過膜を使用した分解方法について検討した。

その結果、

① 原料バレイショの品種及びでん粉物性と酵素分解性との関係

農林一号、紅丸、エニワ、コナフブキの 4 品種のバレイショを原料とするでん粉約 90 試料について酵素分解を行って、平均粒径、糊化時の最高粘度、リン酸含有量と酵素分解性との関係を調べた。

でん粉の物性は施肥量、栽培地などにより、同一品種間でもある程度変動するが、それよりも品種間の影響が大きく、酵素分解率も高いグループの農林 1 号、紅丸と低いグループのエニワ、コナフブキに分けられた。

酵素分解率との相関が高かったのはリン酸含有量で、標準条件で栽培したでん粉についてはリン酸含有量が高いほど酵素分解率は低下した。実験の範囲ではリン酸含有量 50mgP/100g 近辺を境として、農林一号、紅丸のグループ (34 ~ 49mgP/100g) とコナフブキ、エニワ (50 ~ 63mgP/100g) のグループに大きく分けられ、48 時間後の分解率はそれぞれ 56 ~ 66%、49 ~ 57%となった

② 前処理による分解率の向上

前処理として、乳鉢粉碎、高圧処理等により、でん粉粒子を一部破壊した後に酵素分解を行った。これらの処理によって、初期の分解速度が向上する等、ある程度の効果が見られた。

③ 限外ろ過膜を使用した酵素分解反応

酵素分解反応において、分解が進むと分解生成物による濃度阻害が起ると考えられているので、限外ろ過膜を使用し、反応液の一部を抜き出しながら分解を行った。その結果、分解の進行による反応速度の低下が少なく、20 時間で 70%前後、30 時間で 90%前後の高い分解率となった。

この研究は農林水産省特定農産物緊急技術開発の委託研究として行った。

研究に当たって、共同研究者である道立中央農試、十勝農試の方々には試料の提供、その他の面でご協力頂きましたことを深く感謝致します。

また、酵素、でん粉試料を快くご提供頂きました合同酒精(株)、上川北部合理化でん粉工場に併せて感謝いたします。

5. 文 献

- 1) 吉町晃一；澱粉科学. 27, 228 ~ 243 (1980)
- 2) 貝沼圭二；澱粉科学ハンドブック. 朝倉書店. 414 (1977)
- 3) 上田誠之助；澱粉科学. 20, 210 ~ 221 (1974)
- 4) 林力丸；食品への高圧利用. さんえい出版 (1989)
- 5) Sasaki, H., Kurosawa, K. & Takao S.; Agric. Biol. Chem. 50, 1661 ~ 1664 (1986)
- 6) Takao, S., Sasaki, H., Kurosawa, K., et al Agric. Biol. Chem. 50, 1978 ~ 1987 (1986)
- 7) 平成元年度試験成績研究概要 食品総合研究所編