

## 穀粉類の加熱処理とでん粉の 化度について

出 来 三 男      早 野 弘 道      入 江 隆 夫

### 1. 結 言

天然のでん粉粒はX線回折で明瞭な結晶性の回折像を示すミセル構造をもっており、水と加熱すると粘度が上昇して糊化すると共にX線回折線は消失して無定型のでん粉になり、所謂 でん粉となつて酵素的に消化され易くなる。この加熱に伴うでん粉の物理化学的变化は、すでに Katz<sup>1)</sup>によつてX線回折を用いて詳細に研究されている。また、二国らは種類の異なるでん粉を用いて、加熱処理による粘度上昇とX線回折像の変化について報告しており、穀物の種類とDebye-Scherrer 図形との関係を明らかにしている。

関税率表第 11 類注(6)により、穀粉類は加熱処理の程度によつて、税表上の分類が異なる。従つて輸入穀粉や植物性産品についてはその調製の有無を判定しなければならない。著者らは、この目的のため、穀粉等に含まれる澱粉の 化度が少なくとも加熱処理の有無を判定する根拠となると考え、X線回折による分析と並行して渡辺らによつて提出された方法に従つて澱粉の 化度を測定したが満足すべき結果が得られなかつた。そこで、渡辺らの方法が穀粉類のでん粉の 化度測定に適用できるか否かについても、二、三検討したので報告する。

### 2. 実 験 方 法

#### 2.1 酵素による 化度の測定

渡辺ら<sup>2)</sup>方法にしたがつた。すなわち、試料 1g をそれぞれ 4 本の 100ml 容三角フラスコにとり、各々の

フラスコに p, p', q, q' の記号をつける。別に酵素液のみをいれるフラスコ(r)を用意する。各フラスコに水 50ml を加え、p, p' は沸とう浴中で 15 分間加熱し室温まで冷却する。各フラスコを 37 ° の恒温水槽にいれ、p, q, r に酵素液 1~5ml を加え反応させる。正確に 2 時間反応後、1N 塩酸 2ml を加えて反応を停止させ、100ml に定容して口過する。この口液 10ml について Wilstater Schudel 法で還元糖量を求め、化度の算出は 0.1 規定沃度カリ溶液の滴定数をもつて表わした。但し、S は水のみを含む盲検値である。

$$\alpha_{\text{化度}} = \frac{(S-q) - (S-q') - (S-r)}{(S-p) - (S-p') - (S-r)} \times 100$$

#### 2.2 X 線 回 折

試料を微粉化し、アルミニウム試料板に充填し、次の条件で測定した。

Cu 管球、Ni フィルター、20KV、40mA

4,000C / S, Time constant 1 sec, Receiving slit 0.15mm

Divergency 1°, H.V.800V, Scan

Speed4° / mm.detector scintillation

counter

#### 2.3 酵 素 剤

局方ジアスターゼ、- アミラーゼ(120.0000u / mg) (三共製) - アミラーゼ (和光製)

### 3. 結 果 と 考 察

でん粉質に富む穀類は加熱するとミセル構造が破かいされて無定型の非晶質構造となり、天然でん粉 ( でん

粉)の示す回折線は消失して所謂V図形を示す。この加熱によるでん粉の 化は粘度の上昇と共に進むことが明らかにされている。各種の穀粉類をそのまま少量の水とよく混和して100℃で2時間処理し微粉化したものについてX線回折曲線を測定した結果をFig.1に示す。

これらの回折像はでん粉のみのもものと比較して  $2\theta = 7 \sim 8^\circ$  附近の回折曲線が僅かに異なるが、明らかにV図形を示している。また、Diapret NVK(輸入品、糊剤)は典型的なV図形を示しており、完全に 化されたでん粉であることがわかる。Katz はでん粉の4、4'の回折線を用いて 化度の尺度としているが、この回折線は分子ガラセン構造をとったときに表われる回

折線であるので適当ではない。このように、完全に 化されたものでは、X線回折で加熱処理の有無を判別できるが、中程度の加熱処理では でん粉の示す 3b、4a、4b、6a 等の強い回折線が残るので 化の判定は困難となる。また、 化されたでん粉は適当な条件におかれるとミセルの再配列化がおこり結晶形をとりもどすのでX線回折像と 化度の間の相関性は定性的な意味しか持たないと考える。

他方、天然でん粉( でん粉)は酵素によって分解されないが、加熱処理して 化されたでん粉はアミラーゼによって容易に消化されることから、Maquene<sup>3)</sup>は麦芽アミラーゼを用いてでん粉糊の老化速度を測定して

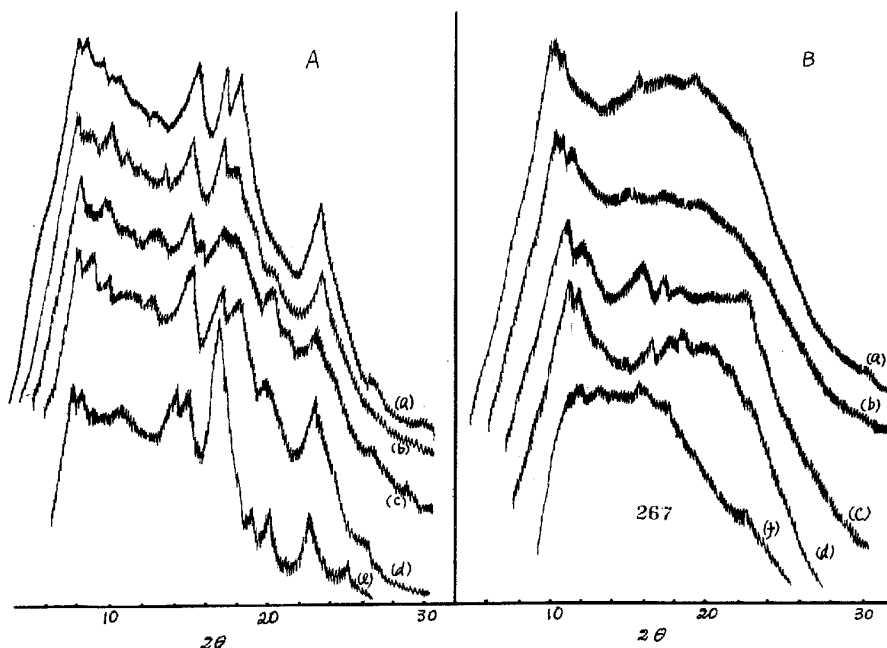


Figure 1. X ray diffraction diagrams of cereal products

A: Natural milling products

B: The products were heated at 105°C for one hour.

Conditions: Cu tube, Ni filter, Receiving slit 0.15 mm.

4000 c/s, time constant 1 sec., divergency 1°, H/V 800 V,

scan speed  $4^\circ / \text{min.}$ , detector S. C.

a: Rice, b: Buckwheat, c: Wheat bran, d: Wheat flour, e: Potato starch, f: Chestnut.

おり、三雲ら<sup>4)</sup>も局方ジアスターゼによる 化度測定を報告している。渡辺らは、三雲法の改良法によつて食品中のでん粉の 化度を測定しており、試料を煮沸して完全に 化したものを基準にして 化度を表示しているのでデーターの普遍性がある。そこで著者らもこの方法に従つて種々の穀粉類について 化度を求めた。ジアスターゼ、 $\alpha$ -アミラーゼおよび  $\beta$ -アミラーゼを酵素剤として測定した結果を Table 1 に示す。

Table 1 からわかるように、米紛、チエスナツトのように予め加熱処理したものでは、ジアスターゼで 化度 32.05、49.70 の値を示すが、 $\alpha$ -アミラーゼや  $\beta$ -アミラーゼを酵素剤とするとかなり低い 化度を示した。また可溶性澱粉は約 20%程度の 化度を示すにすぎない、とくに加熱処理をしてないと考えられるソバ粉と小麦フスマが高い 化度を示していることは、X 線回折の

結果と一致しない。また、酵素剤の種類により 化度の値が異なるのは、渡辺らも指摘している。渡辺らの方では使用したジアスターゼの酵素力価規定がないので充分な反応条件 規定しない限り統一した 化度とすることはできないこと、および酵素剤にジアスターゼのような複合製剤を使用しているためシヨ糖などが混在するものでは高い値を示す欠点がある。また、Table 2 に示したように、この方法はジアスターゼ処理によって生成した還元糖類を Willstätter Schudel 法で定量しているため 0.1N 沃度カリウムの滴定数が 0.05 ml 異なると 化度は約 2%も変わることから再現性は極めて悪い。

また酵素反応中フラスコを時々攪拌して 2 時間培養した場合には 化度 61.30%を示すのに対して、2 時間振盪して反応させた場合とでは約 13%も 化度が異な

Table 1. Determination of  $\alpha$ -starch in cereal products

	Starch Contents (%)		
	Diastase	$\alpha$ -Amylase	$\beta$ -Amylase
Rice	32.05	21.9	8.9
Chesnut	49.70	24.6	11.3
Wheat flour	0.0	10.4	0.0
Buckwheat	33.3	9.6	-
Potato starch	0.0	0.0	0.0
Soluble starch	20.38	7.17	22.22
Wheat Bran	34.6	15.6	-
Diappret N V K	100.0	100.0	100.0

Sample: 1g, enzyme solution 1 ml, enzyme concentration:  
deastase 5%,  $\alpha$ -amylase 1%,  $\beta$ -amylase 1%, incubated  
at 37 °C for 2 hours.

り、振盪培養では 化度 74.67%を示す。このことは、  
渡辺らの方法では反応が完結していないことを示すも  
のである。

種々の酵素剤を用いて穀物中のでん粉の分解率をみる  
と Fig 2 のとおりとなる。

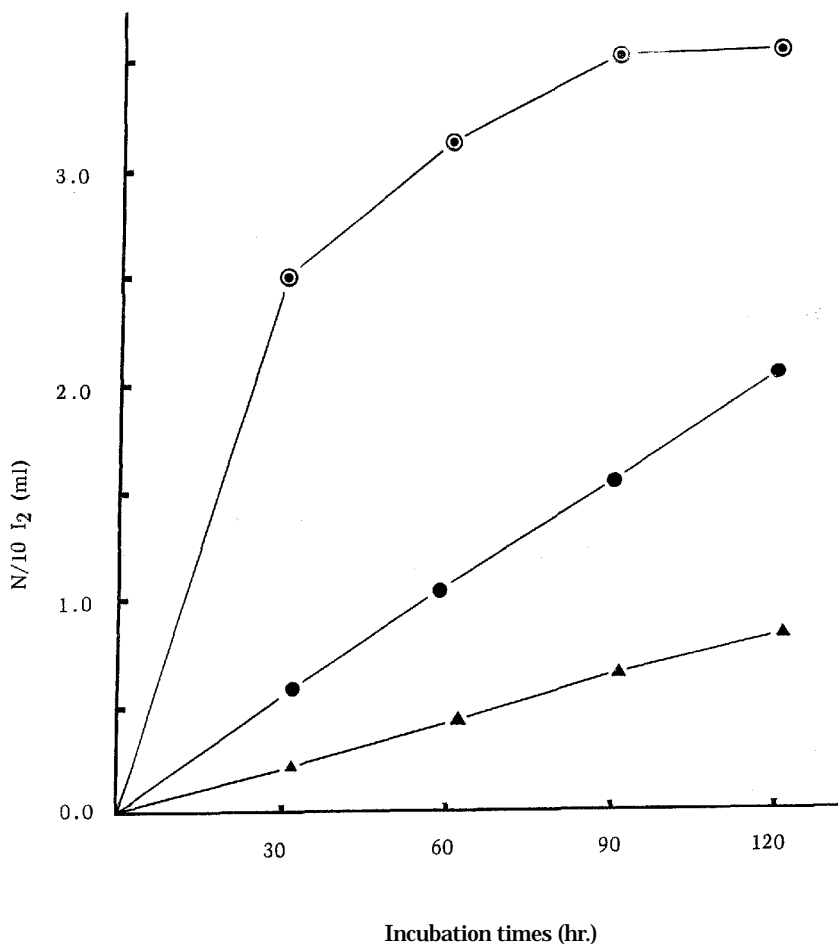


Figure 2. Decompositon ratio of starch in cereal products  
by amylolytic enzymes

Sample are used 1g of wheat flour, and incubated at 37 .

⊙—⊙  $\alpha$ -amylase, ●—● Diastase, ▲—▲  $\beta$ -amylase

Table 2. Reproducibility of results obtained by using diastase and  $\alpha$ -amylase

Experimental No.	$\alpha$ -starch contents (%)	
	Diastase	$\alpha$ -amylase
1	71.6	98.0
2	73.3	97.6
3	65.6	98.4
4	68.9	98.0
5	67.4	96.8
Average	69.4	97.8
$\sigma$	3.13	0.61

Analytical conditions are same as in Table 1.

Disatase: 5%,  $\alpha$ -amylase: 2%,

- アミラーゼは2%濃度で約60分で定常状態になり、分解力もジアスターゼや  $\alpha$ -アミラーゼに比較して高いことがわかる。また、 $\alpha$ -アミラーゼの濃度によるでん粉の分解率をみると、酵素濃度1%から5%の範囲では、でん粉分解率に殆んど差はない。(Fig3 参照)  
そこで、2%  $\alpha$ -アミラーゼを用いて、加熱処理した小麦粉の 化度を測定し、再現性を求めると Table 2 のとおりなる。

Table 2 から判るように、 化度は平均値から $\pm 1\%$ の誤差があり、精度の高いものとはいえない。

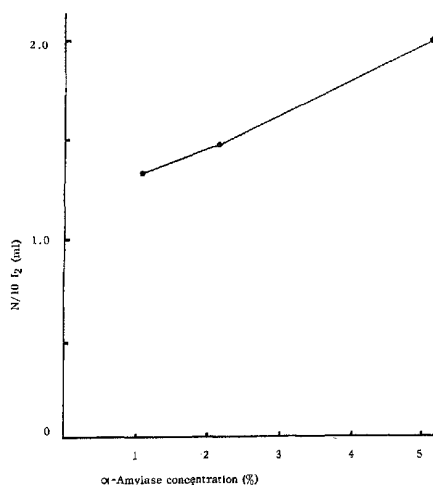


Figure 3. Effect of  $\alpha$ -amylase concentration on hydrolysis of starch  
Analytical condition are same as in Figure 1.

## 4 . 総 括

## 文 献

穀粉類の 化度から加熱処理の程度を知る目的で、X 線回折および酵素による 化度を測定した。X 線回折は、穀粉類からでん粉を分離することなしに測定して 化度を推定することができた。

渡辺らの方法にしたがい酵素による 化度を測定したが、極めて再現性が悪く穀粉類の 化度に適用するにはさらに検討を要する。穀粉類の 化度により加熱処理の有無をするためには、老化でん粉に対するアミラーゼの消化の困難性などと共にさらに検討しなければならない。

- 1) J..R.Katz:Z.physik.chem.,(A)  
150 (1930) - 184 (1939)
- 2) 渡辺長男、長谷 幸：澱粉工誌 5,17  
(1958)
- 3) L.Maquenne.Compt.rend.,137,88  
(1903)
- 4) 三雲隆三郎、松井多一、中野欣嗣；公衆衛生年報  
2,18 (1954)

Relation between Heat Treatment  
and Degree of Change to  $\alpha$ -starh  
of Cereal Products  
Mitsuo Deki and Hiromichi Hayano  
and Takao Irie  
Central Customs Laboratory  
531 Iwase Matsudo City Chiba  
Pref.,Japan  
(Recieved 31.Jan.1968)