

甘藷澱粉の内部油分に関する研究*

——澱粉粒の成長と内部脂肪酸の変化——

藤 本 滋 生

(昭和50年8月31日 受理)

Studies on the "Fat by Hydrolysis" of the Sweet Potato Starch

—Changes in the embraced fatty acids with development of the granules—

Shigeo FUJIMOTO

(Laboratory of Applied Starch Chemistry)

目 次

第1章 緒 論	
第2章 実験方法および甘藷澱粉の内部脂肪酸	
2-1 まえがき	
2-2 内部油分の抽出	
2-3 ガスクロマトグラフィーの条件	
2-4 内部脂肪酸の同定	
2-5 内部脂肪酸の定量	
2-6 考察	
第3章 各種植物澱粉の比較および脂肪酸のとりこみ	
3-1 まえがき	
3-2 内部脂肪酸の比較	
3-3 組織脂質の脂肪酸組成	
3-4 脂肪酸のとりこみ	
3-5 考察	
第4章 澱粉粒の部分分解と内部脂肪酸の変化	
4-1 まえがき	
4-2 分解処理の方法	
4-3 分解残渣澱粉の性質	
4-4 考察	
第5章 甘藷塊根の大きさおよび組織部位	
5-1 まえがき	
5-2 塊根部位の分割	
5-3 組織部位別澱粉の調製	
5-4 組織部位別澱粉の性質	
5-5 考察	
第6章 甘藷塊根の肥大と澱粉粒の成長	
6-1 まえがき	
6-2 甘藷の栽培および収穫	
6-3 試料澱粉の調製方法	
6-4 澱粉の物性	
6-5 アミロース	
6-6 内部脂肪酸	
6-7 考察	

第7章 甘藷の幼塊根中の微粒澱粉	
7-1 まえがき	
7-2 甘藷の栽培および澱粉の調製	
7-3 澱粉粒の性質	
7-4 考察	
第8章 総 括	
謝 辞	
参 考 文 献	
Summary	

第1章 緒 論

澱粉粒は通常微量の脂質を含有しているが、エチルエーテルなどの一般の脂質溶媒で抽出できる脂質（外部油分）以外に、これらの溶媒では抽出できない脂質（内部油分）がある。後者の存在は1920年 Taylor¹⁾により初めて報告された。すなわち彼らは、玉蜀黍澱粉を酸で加水分解する工業的なぶどう糖製造においてしばしば篩の目詰りの原因となっていた“Refinery-mud”なる物質を分析し、その半分が脂肪酸であることを見いだした。またこの物質が、澱粉の酸加水分解によりはじめて分離されることから“Fat by Hydrolysis”とよんだが、この名称は現在まで広く用いられている。その後彼らは澱粉をジアスターゼやアルカリで分解しても内部油分が分離されることを確認し、このように澱粉粒を破壊しなければ取りだせないことから、脂肪酸が炭水化物とエステル結合をしているのであろうと考えた^{2,3)}。それ以来、内部油分とくにその主成分である脂肪酸と澱粉分子との結合様式について多くの研究者が興味をもって追究し、種々の理論が展開された。まず Schoch⁴⁾はメタノールやジオキサンなどの親水性溶媒を用いれば、澱粉粒を破壊することなく内部油分が抽出できることを見いだした。また同時にメタノールを媒体としてオレイン酸を

* 本論文は昭和48年九州大学において審査をうけた学位論文の概要をなすものである。

澱粉粒中にとりこませ、これが内部油分となることを確かめた。これらの結果をもとに彼は Taylor らのエステル結合説を否定し、脂肪酸は澱粉粒のなかに分配されている不純物に過ぎないと考えた。その後 Lehman⁵⁾ はパルミチン酸が澱粉の表面積に比例して吸着される結果を得、これが炭水化物に吸着されるものと考えたが、のちに Schoch⁶⁾ もこの考えに同意し、内部油分は澱粉粒中に分配され極性吸着されているのであろうと述べている。さらに Schoch ら⁷⁾ は脂肪酸が“アミロース—ヨード”複合体の生成を妨害すること、および選択的にアミロースを微結晶状に沈澱させることなどを見いだした。つづいて Mikus ら⁸⁾ はこの結果にもとづき、脂肪酸で沈澱させたアミロースのX線回折を行ない、“アミロース—脂肪酸”が“アミロース—ヨード”または“アミロース—ブタノール”と同形の複合体を形成していることを証明した。この結果、脂肪酸は澱粉粒中においても、アミロースのらせんのなかに含まれているのであろうとの考えが現在一般に受け入れられている。

一方、この内部油分が澱粉の物性に与える影響に関しても多くの研究がなされている。たとえば Leach ら⁹⁾ は内部油分の有無が澱粉の膨潤能および溶解度を大幅に左右することを報告し、藤井ら¹⁰⁾ は内部油分の量を増すことによりアミログラムにおける糊化開始温度および最高粘度が高められることを証明した。また Yasumatsu ら¹¹⁾ および後藤¹²⁾ もともに脂肪酸が澱粉粒の膨潤を阻害することを述べている。これらの現象は、アミロースが脂肪酸を包含することにより澱粉のミセルがより強固になる一方、その脂肪酸が澱粉の膨潤に必要な水の浸入を直接阻害するためであろうと説明されている¹³⁾。さらに内部油分の多い澱粉が酵素作用を受けにくい結果なども得られているが¹⁴⁾、同様の理由によるものであろう。

しかしながら、なぜこのような内部油分とくに遊離の脂肪酸が澱粉粒に含まれているのか、すなわち偶然にとりこまれたいわば不純物に類するものか、あるいはなんらかの役割をもっているものかという点についてはこれまでまったく検討されていない。本研究はこの点に関する知見をうることを目的に開始されたものである。

本論文は著者ならびに共同研究者による下記の研究報告を主軸に展開させたもので、まず市販甘藷澱粉により定量方法を確定したのち、各種の植物澱粉および各種の脂肪酸標品により澱粉と脂肪酸との相互関係を明らかにし、つぎに甘藷から分別調製した成長段階の

異なる澱粉粒を用い澱粉粒の成長と脂肪酸との関係を追究した。以上の結果から澱粉粒の成長に対する脂肪酸の役割を考察し、とくにパルミチン酸が澱粉粒形成の初期に重要な役割をもつ可能性などを指摘した。

藤本滋生・永浜伴紀・蟹江松雄：日農化誌，45，62 (1971)。同，45，68 (1971) 同，45，107 (1971)。同，46，239 (1972) 同，46，577 (1972)。Die Stärke，24，363 (1972)。日農化誌，46，613 (1972)。同，48，685 (1974)。

第2章 実験方法および甘藷澱粉の内部脂肪酸

2-1 まえがき

緒論で述べたように澱粉の内部油分に関する研究報告は数多いが、研究者によりそれぞれ抽出方法が異なっているため、実際に対象として取り扱われている物質の範囲は一定でない。しかし理論的な対象としては、大多数の研究者が「内部油分すなわち脂肪酸」として検討している。本研究も、通常内部油分として抽出される物質のなかで最も重要な構成成分と思われる脂肪酸（以下これを内部脂肪酸と記す）を主対象として検討を進めたものである。

本章では、甘藷澱粉につき内部油分の抽出および内部脂肪酸の定量方法を確立したのち、構成脂肪酸の同定を行ない、さらに産地別市販澱粉および甘藷の品種別澱粉などにつき比較検討した。

2-2 内部油分の抽出

内部油分の抽出法としては、ソックスレー抽出法^{13,15)}、加水分解法^{1,16,17)} および直接煮沸法^{6,13,18)} などの種々の方法が提案されている。甘藷澱粉につきこれらの方法を追試した結果 Schoch の方法⁶⁾ が最適と判断されたので、これに準じ下記の抽出方法を設定した。すなわち澱粉 20 g をソックスレー抽出器に入れ、エチルエーテルで 24 時間連続抽出しエーテル可溶油分（外部油分）を除去する。これを 85%メタノール 80 ml とともに冷却管を付した 200 ml 容三角フラスコに入れ、電磁攪拌しつつ 85°C の湯浴中で 3 時間煮沸還流し、温時に吸引濾過する。残渣はふたたび 85%メタノールを加え同様な煮沸抽出を合計 3 回くり返した。全抽出液は合一し、45°C 以下で減圧下にその大部分を留去したのちエチルエーテルで抽出した。エチルエーテル溶液は水洗、脱水後濃縮し、密栓して冷蔵庫中に保存した。

2-3 ガスクロマトグラフィーの条件

抽出した内部油分は内部標準物質としてベヘン酸 (22:0) を各 1 mg ずつ添加したのちメチルエステ

ルとし、ガスクロマトグラフィーに供した。メチルエステル化の方法として、エステル基の直接交換法である5%塩酸—メタノール法¹⁹⁾と、遊離脂肪酸のみをエステル化するジアゾメタン法²⁰⁾とを比較したが、両者間に生成したメチルエステルの量および組成ともほとんど差異がなかった。このことは脂肪酸の大部分が遊離の状態であることを示唆する。さらに抽出した内部油分をケロシン逆相ペーパークロマトグラフィー²¹⁾およびシリカゲル薄層クロマトグラフィーでしらべた結果、ともにグリセリド画分は痕跡程度しか検出されなかった。内部油分のほとんどが遊離脂肪酸であることは玉蜀黍²²⁾や米²³⁾についても報告されている。一方甘藷の内部油分中に中性油脂が相当量含まれるとの報告²⁴⁾もあるが、これは外部油分の抽出条件の違いに由来するものと思われる。本来中性油脂は澱粉粒に付着した油分すなわち外部油分に属すべきものであろう。

本論文では、とくに澱粉粒の内部に遊離状態で含まれている脂肪酸を対象を絞ったので、以下のメチルエステル化は抽出物に直接ジアゾメタンを作用させる方法をとった。

ガスクロマトグラフィーは Aerograph-204 装置を使用し、固定相は5% DEGS (Celite, 60~80 mesh) および5% SE-30 (Chromosorb W, 60~80 mesh) を併用した。カラム温度は DEGS の場合は 185°C 恒温、SE-30 の場合は 100→200°C、毎分 4°C 昇温で行なった。そのほかカラムは 1/8 インチ×5 フィートのステンレス製、キャリアーガスは窒素を毎分 40 ml 流量で用い、検出器は FID、水素流量は毎分 20 ml の諸条件で行なった。

2-4 内部脂肪酸の同定

(1) 一般脂肪酸

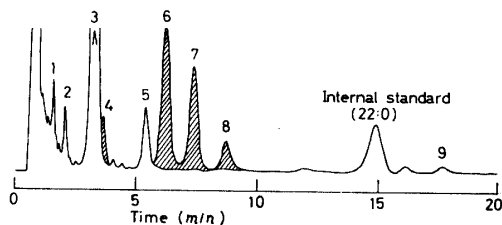


Fig. 1 Gas-liquid chromatogram of the embraced fatty acids of sweet potato starch in commerce.

Aerograph-204, DEGS—5%, 185°C, FID
1(12:0), 2(14:0), 3(16:0), 4(16:1),
5(18:0), 6(18:1), 7(18:2), 8(18:3),
9 (16-OH)

DEGS カラムによる一市販甘藷澱粉の内部脂肪酸のクロマトグラム例を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 中の各ピークを、市販各脂肪酸標品との対比、ブロム添加、保持時間の対数値と炭素数との直線関係¹⁹⁾などにより同定した。その結果植物界に普遍的に存在する脂肪酸として、1 ラウリン酸 (12:0)、2 ミリスチン酸 (14:0)、3 パルミチン酸 (16:0)、5 ステアリン酸 (18:0)、6 オレイン酸 (18:1)、7 リノール酸 (18:2)、および 8 リノレン酸 (18:3) の 7 種類の脂肪酸が同定された。なお藤井ら²⁴⁾ は上記脂肪酸の他に微量のカプリン酸 (10:0) の存在を報告しているが、本実験条件では確認できなかった。

(2) ヤラピノール酸

Fig. 1 中のピーク 9 に相当するピークは、甘藷樹脂 (ヤニ) の加水分解や甘藷焼酎もろみに浮遊する油状物のガスクロマトグラムではさらに大きく出現する。このことからピーク 9 の成分はヤラピノール酸 (以下 16-OH と記す) であろうと予想された^{25,26)}。ヤラピノール酸はヒルガオ科 (*Convolvulaceae*) の植物の根^{27,28)}、葉²⁹⁾、種子³⁰⁾などで、いずれも配糖体のアグリコンとして見いだされている脂肪酸である。朝比奈ら³¹⁾ はスカンモニア (*Convolvulus scammonia*) より単離したヤラピノール酸につきその構造をしらべ、11-hydroxy hexadecanoic acid [$H_3C(CH_2)_4-CH(OH)(CH_2)_9COOH$] であると報告したが、この構造はのちに Davies ら³²⁾ により合成的に証明されている。また同じヒルガオ科に属する甘藷 (*Ipomoea batatas*) 中にもヤラピノール酸が存在することは Ose²⁵⁾ が最初に報告し、高岡ら²⁶⁾ は甘藷澱粉中にもこれが含まれていることを推定した。しかしともにその構造上の確認はしていない。その後甘藷にごく近縁の植物とされているヤラッパ (*Ipomoea purga*) の配糖体のアグリコンが、ヤラピノール酸ではなくコンボルブリン酸 (14-OH)、すなわち 11-hydroxy tetradecanoic acid であると報告されている³³⁾ ので、甘藷に含まれているものがはたしてスカンモニアのそれと同じヤラピノール酸かどうかを確認する必要があると思われる。そこで高岡ら²⁶⁾ の記載している方法に準じて甘藷から該当物質を抽出し、以下の方法によりその構造をしらべた。まず朝比奈ら³¹⁾ の用いた方法にしたがい、赤りんの存在下にヨウ化水素酸を作用させることにより水酸基をヨードで置換し、のち水素で再置換したところパルミチン酸のみが生成された。したがってこのものは明らかに炭素数 16 個の直鎖状脂肪酸である。つぎにクロム酸で強く酸化することによ

Table 1 Some plants belonging to the "*Convolvulaceae*" family and their glycosides.

Plant	Glycoside	Aglycon
Scammonia (<i>Convolvulus scammonia</i>) Jalapa (<i>Ipomoea purga</i>) Sweet potato (<i>Ipomoea batatas</i>)	Jalapine Convolvuline "Jalapine"	Jalapinolic acid (16-OH) Convolvulinolic acid (14-OH) Jalapinolic acid (16-OH)

り水酸基の前後から直接開裂させる³⁴⁾ と、ガスクロマトグラム上で顕著な4個のピークが生成し、それぞれは市販標品のバレリアン酸(5:0)、カブロン酸(6:0)、セバチン酸[HOOC(CH₂)₈COOH]およびノナンジカルボン酸[HOOC(CH₂)₉COOH]の保持時間に一致した。この結果は水酸基の位置がC-11位にあることを示し、スカンモニアのものと同じく、11-hydroxy hexadecanoic acid であることが確認された。旋光度は $[\alpha]_D^{25} = +0.64^\circ$ (C. 10.7, CHCl₃) であった。したがって植物種と配糖体の関係は Table 1 のように表示される。名称が交差しており混乱をまねくが、配糖体に関するかぎりでは甘藷はヤラッパよりもスカンモニアに近縁であるように思える。

つぎに Fig. 1 中のピーク9成分がヤラピノール酸であることを確かめるため、新たに多量の甘藷澱粉より脂肪酸を抽出し、ガスクロマトグラフ分取装置(島津1B)を用い、固定相: 25%, DEGS (Shimalite, 60~80 mesh), カラム: 1×50 cm, カラム温度: 200°C の条件下でアセトンドライアイストラップ中に該当ピーク成分を分取した。これを熱石油エーテル、ついで酢酸より再結し Fig. 2 に示す白色針状の結晶を得た。融点は 64~64.5°C で朝比奈ら³¹⁾ の測定値と一致した。さらに Ose²⁵⁾ の調製になるヤラピノール酸(岐阜大学より恵送されたもの、やや着色あり、融点 58°C) と赤外線吸収スペクトルを対比した結果は Fig. 3 のとおりで、両者はほぼ一致しオキシ脂肪

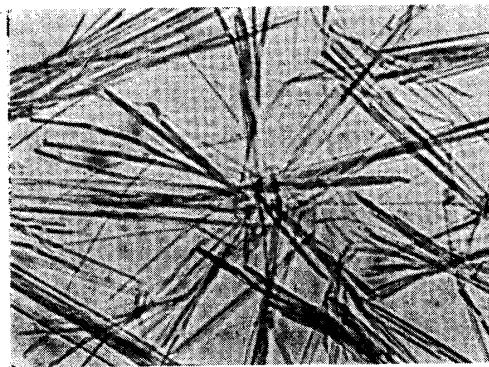


Fig. 2 Photomicrograph of crystal of methyl jalapinolate.
Crystallized from aq. AcOH (×600)

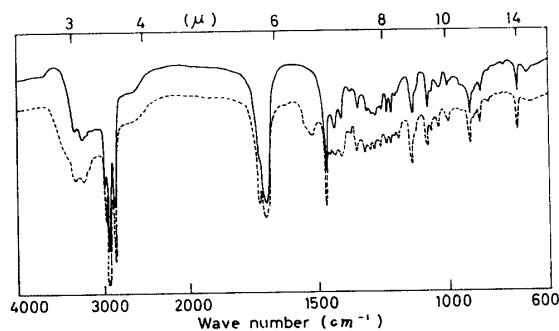


Fig. 3 IR-spectra of methyl jalapinolate.
Hitachi EPI-G2, KBr tablet
— Crystallized, ---- The specimen from Gifu univ.

酸の特徴がよく示されている。なお赤外線吸収スペクトルは回折格子赤外分光光度計(日立 EPI-G2)を使用し、KBr 錠剤法にて測定した。

以上の結果からピーク9成分はヤラピノール酸と同一した。甘藷のヤラピノール酸の大部分は配糖体の形で存在しているものであるが²⁵⁾、そのごく一部が遊離の状態で澱粉粒中にとりこまれていることになる。あるいは澱粉の調製時に配糖体が水解され、生じたヤラピノール酸が澱粉粒中にとりこまれるのかもしれない。

(3) ヘキサデセン酸

Fig. 1 中のピーク4は、その保持時間やブロム添加で消失することがパルミトレイン酸(16:1) 9-hexadecenoic acid に一致する。しかしヤラピノール酸の抽出や分取にあたり、そのガスクロマトグラム上にはしばしばピーク4がともなわれた。これはこの成分がヤラピノール酸から導かれる物質であることを示唆し、またもしそうであればC-10位またはC-11位に二重結合を持つモノ不飽和脂肪酸である可能性が強い。このような脂肪酸はともに微生物など^{35~39)} でわずかに見いだされている。また酵母においてこのようなオキシ脂肪酸からモノ不飽和脂肪酸への変換行程の存在が推定されている⁴⁰⁾。

ピーク4はパルミチン酸のピークに近接しているうえ微量のため分取不能であった。したがって直接的な確認はできなかったが、以下の実験によりその構造を

推定した。まずヤラピノール酸のメチルエステルを5%硫酸とともに封管し110°Cの温度下においたところ、4昼夜経過した後はガスクロマトグラム上その約76%がピーク4の位置に移行した。この反応液を石油エーテルで抽出した後80%エタノールで洗って未反応のヤラピノール酸を除去した⁴¹⁾。つぎにその一部をとり“パラジウム-炭素”の触媒下に水素添加するとパルミチン酸のみが生成した。したがってこのピーク4に相当する生成物質は、ヤラピノール酸の脱水により生成されたモノ不飽和脂肪酸であることが確認された。つぎに過マンガン酸カリウムによりその二重結合を切断し⁴²⁾、生成物質をガスクロマトグラフィーで検索したところ4個のほぼ等しい大きさのピークが現われ、それぞれ市販標品のバレリアン酸、カプロン酸、セバチン酸、およびノナンジカルボン酸の保持時間に一致した。この結果は、ヤラピノール酸の脱水反応によりC-10位とC-11位にそれぞれ二重結合をもつ2種類のモノ不飽和脂肪酸がほぼ等量に生成されたことを示している。

脱水の条件により両者の生成割合は変化するといわ

れており⁴³⁾、このどちらがピーク4の成分であるかは判定できない。また実際のピーク4にはパルミトレイン酸も混在しているかもしれない。しかしピーク4の主成分が、ヤラピノール酸の脱水物であるC-10位あるいはC-11位のモノ不飽和脂肪酸である可能性は大きいであろう。したがって以下では、ピーク4をたんにヘキサデセン酸(16:1)と表示した。

2-5 内部脂肪酸の定量

(1) 市販澱粉の比較

産地の異なる市販甘藷澱粉につき内部脂肪酸を比較した結果はTable 2のとおりであった。甘藷澱粉の内部脂肪酸含量は平均すれば0.05%程度であるが、試料によりかなり相違する。またその組成は一般にパルミチン酸が過半を占め、ついでリノール酸やオレイン酸が多い。しかしこれらの組成値および総含量において関東産と九州産とは明らかに相違している。すなわち関東産の方が脂肪酸を多く含み、とくにリノール酸に富んでおり、藤井ら²⁴⁾の分析結果に近い。この違いは、後述するように甘藷の品種や栽培環境などの相違に由来するものであろう。

Table 2 Composition of the embraced fatty acids of the sweet potato starches in commerce.

Fatty acid	The place of production	Ibaragi (%)	Chiba (%)	Nagasaki (%)	Kagoshima (%)	Yakushima (%)
12:0		0.1	0.2	0.4	0.3	0.1
14:0		0.3	0.2	0.5	0.5	0.5
16:0		49.5	31.0	61.6	57.5	52.9
16:1		2.9	3.4	3.4	2.5	3.0
18:0		4.6	4.0	6.9	6.8	10.4
18:1		17.2	14.8	14.4	14.1	14.4
18:2		20.6	39.5	9.8	14.3	14.7
18:3		4.6	7.5	3.0	3.3	3.6
16-OH		0.2	trace	trace	0.7	0.4
Total mg %*		86.0	78.2	29.3	37.3	36.2

* Fatty acids mg/100g starch

Table 3 Composition of the embraced fatty acids of the starches obtained from some varieties of sweet potato.

Variety	Nōrin No. 3 (%)	Chōshū (%)	Kogane-sengan (%)	Naka murasaki (%)	Kyūshū No. 34 (%)	Fuku wase (%)	Tsuru-nashi genji (%)
14:0	0.3	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4
16:0	34.1	39.5	29.1	40.3	32.3	32.6	49.9
16:1	2.1	2.5	1.7	2.1	2.2	2.6	3.4
18:0	3.7	1.8	3.8	5.8	5.7	6.6	5.9
18:1	16.0	10.8	45.1	38.7	29.9	37.2	19.2
18:2	36.4	35.8	14.9	10.5	23.8	15.9	14.4
18:3	6.8	7.9	4.3	1.6	4.3	3.0	4.4
16-OH	0.6	1.3	1.2	0.8	1.5	1.8	2.4
Total mg %*	51.1	30.8	30.3	22.0	15.1	11.1	10.4

* Fatty acids mg/100g starch

(2) 甘藷の品種別の比較

Table 3 に甘藷の品種別の比較結果を示した。試料甘藷はいずれも当学内圃場で栽培し、定植後 140 日目に収穫したものである。各品種とも平均に近い重量の塊根を選び、5~6 mm 程度の厚さに剥皮してその内部組織から澱粉を調製した。後述(第5章)するように、皮膚部の澱粉粒は脂肪酸が多くまたパルミチン酸にも富むので、Table 3 における脂肪酸含量およびパルミチン酸の比率が Table 2 の市販澱粉の値と比較して低いのは、この剥皮処理に由来するものと考えられる。

品種間においては一般にパルミチン酸の比率には大きな違いはないが、オレイン酸とリノール酸の比率は著しく違っている。また市販澱粉(Table 2)についても同様であったが、脂肪酸の多いものほどリノール酸に富む傾向がある。

2-6 考察

一般に市販されている甘藷澱粉は平均すると 0.05 %程度の内部脂肪酸を含み、パルミチン酸がその過半を占める。緒論でも述べたように、この内部脂肪酸は澱粉粒中のアミロースに包含されていると思われるが、甘藷澱粉のアミロース含量を 20 %と仮定し、脂肪酸 1 分子につき 6 個のぶどう糖分子よりなる輪が 4 巻きすると考えると⁴⁰⁾、全アミロースの 4 %前後が脂肪酸との複合体形成にあずかっていることになる。しかし実際には甘藷の品種により内部脂肪酸の含量やその組成はかなり相違している。しかしこれらの結果は、後述するように品種により塊根の肥大度が違うことの影響をうけているであろう。

著者らは以前、薄片とした甘藷塊根の可溶性成分を希アルカリ溶液で抽出した際^{45~47)}、抽出残渣より回収した澱粉が内部脂肪酸を多く含みとくにリノール酸に富んでいることを見いだした。そして甘藷組織中の脂肪酸組成がリノール酸に富むことから、これがアルカリ処理により澱粉粒中に浸入したものであろうと考察した⁴⁸⁾。本実験において市販澱粉間および品種間を

とおし、内部脂肪酸含量の多いものがリノール酸に富む傾向があることはこの現象に似ている。したがって脂肪酸含量の多いものは、なんらかの外的条件により甘藷組織中の脂肪酸がそのまま澱粉粒中にとりこまれた結果であるように思える。一方脂肪酸含量の少ないものほどパルミチン酸に富む傾向があることは、本質的にはパルミチン酸がリノール酸などよりも澱粉粒中にとりこまれやすいことを示唆している。

第3章 各種植物澱粉の比較および脂肪酸のとりこみ

3-1 まえがき

澱粉粒は植物の種類によりそれぞれ特有の形態をもち、結晶構造をはじめその諸性質が異なっている。しかし各澱粉につき特異的と思われていた性質の多くが、それぞれの形成された環境条件に由来するものであることが指摘されている⁴⁹⁾。

本章では、澱粉と脂肪酸の本質的な相互関係を追求するため、まず市販の異種植物澱粉数種につき内部脂肪酸に関する相違点および共通点をしらべた。つぎにこれらの澱粉に人為的に脂肪酸をとりこませ、澱粉および脂肪酸の種類によるとりこみの違いを比較した。

3-2 内部脂肪酸の比較

試料澱粉は Table 4 に示したようにいも類と穀類から 3 種類ずつ各 2 試料の市販澱粉を用いた。なお試料 I は 1968 年に澱粉粘度等測定検討委員会で選定された標準澱粉である。

それぞれの試料澱粉より抽出した内部脂肪酸のうち共通に存在する 6 種類の脂肪酸、すなわちミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸の合計量を内部脂肪酸総量とし Table 5 に示した。

内部油分は一般にいも類澱粉には少なく穀類澱粉に多いことが知られている¹⁾。Table 5 は含量順に並べたものであるが、この順序は各澱粉の糊の粘度⁵⁰⁾ やアミラーゼによる消化率⁵¹⁾、あるいは結晶型⁵²⁾ など

Table 4 Sources of the various starch samples.

Sample	I	II
Potato	In commerce, <i>s. g.</i> (Hokkaidō)	Pharmacopoeia, Ebisu Co. Ltd.
Cassava	Importation (Thailand)	Importation (Indonesia)
Sweet potato	In commerce, <i>f. g.</i> (Kagoshima)	In commerce (Kagoshima)
Wheat	In commerce, <i>s. g.</i> (Chiba)	Reagent, <i>f. g.</i> , Wako Co. Ltd.
Corn	In commerce, (Aichi)	Reagent, <i>f. g.</i> , Wako Co. Ltd.
Rice	In commerce, (Niigata)	In commerce, (Niigata)

s. g.: special grade, *f. g.*: first grade

Table 5 Contents of embraced fatty acids of the various starch samples.

Sample	I	II
Potato	10	10
Cassava	16	32
Sweet potato	28	37
Wheat	35	23
Corn	224	203
Rice	230	376

Fatty acids mg/100 g starch

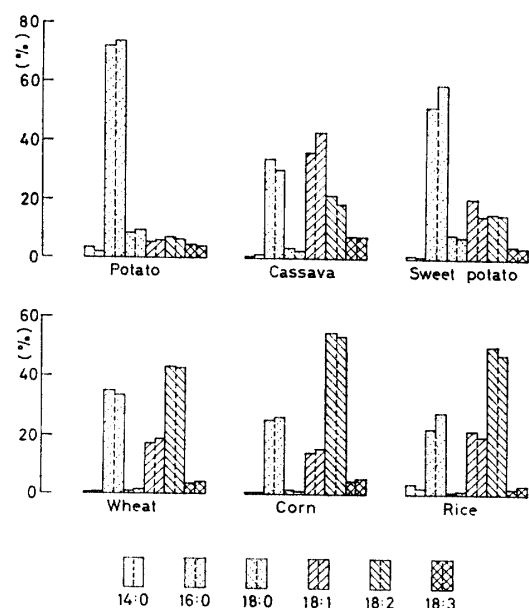


Fig. 4 Composition of the embraced fatty acids of the various starch samples.

により並べた順序にはほぼ一致する。すなわちこれらの物性をもとに決められたいわゆる澱粉尺⁵³⁾は、内部脂肪酸含量にも適用できる。このことは逆にいえば澱粉の物性に内部脂肪酸が大きく影響していること^{9~14)}を裏付けるものであろう。

それぞれの脂肪酸組成は Fig. 4 に示すとおりであった。各脂肪酸の左側が試料 I、右側が試料 II であり、脂肪酸全体が 100% になるように表示した。Fig. 4 ではキャッサバ澱粉と甘藷澱粉の脂肪酸組成はかなり相違する。しかし文献^{54~56)}に記載されているキャッサバ澱粉の製造方法によれば、磨砕前にあらかじめ剥皮する場合が多いとされている。またもし剥皮しない場合でもその皮層部の澱粉粒は微小なため⁵⁵⁾、通常の市販品ではほとんど流失しているものと思われる。一方甘藷の場合も、剥皮した塊根から調製した澱粉にはキャッサバ澱粉に近似した脂肪酸組成を持つものがある (Table 3)。したがってこれらのことから本来

甘藷澱粉とキャッサバ澱粉の脂肪酸組成はもっと近似したものと考えられる。

さらに甘藷澱粉でもとくに脂肪酸含量の多いものなかに、むしろ穀類澱粉に近い組成を持っているものがあった (Table 2, 3)。これらのことは、脂肪酸組成に関しては、いも類澱粉と穀類澱粉の間にも画然とした相違点がないことを示唆している。したがって前章において甘藷澱粉の各種の試料間にみられたように、脂肪酸含量の少ないものがパルミチン酸に富み、脂肪酸含量の多いものがリノール酸に富む一連の傾向は、植物種間にわたっても存在するといえよう。

3-3 組織脂質の脂肪酸組成

澱粉粒中の内部脂肪酸組成 (Fig. 4) と、各澱粉粒を含む植物組織中の脂質の脂肪酸組成との関連性をみるには、各試料澱粉が分離された原組織の脂肪酸組成を測定することが理想的である。しかしそれは望み得ないので、それらと同種類の組織、すなわち市販の小麦粉、玉蜀黍、米、甘藷塊根、および馬鈴薯塊茎につき脂質を抽出し、脂肪酸組成をしらべた。なおキャッサバについては生鮮組織が入手できないため省略した。脂質の抽出は Folch 法⁵⁷⁾により、20 倍量のクロロホルム-メタノール混液 (2:1v/v) を用いた。抽出物よりエチルエーテル可溶部をとり、水酸化カリウム-エタノール (6:100w/v) でけん化し、得られた脂肪酸をメチルエステル化してガスクロマトグラフィーで定量した。

結果は Fig. 5 のとおりであり、それぞれの文献値^{22,23,58,59)}ともほぼ一致している。この組成値を各澱

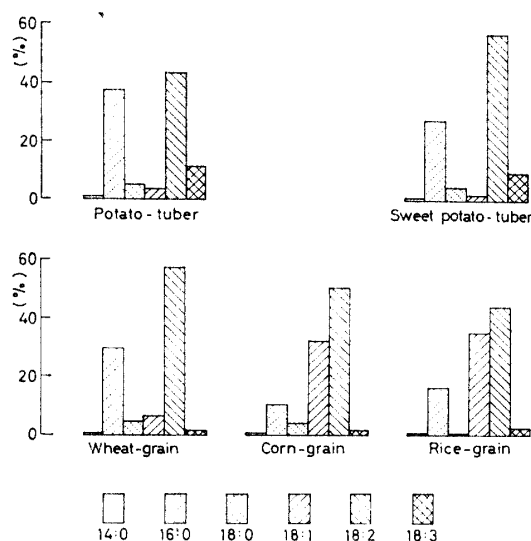


Fig. 5 Composition of fatty acids constituting lipids of the starchy tissues.

粉粒の周囲にある脂質の脂肪酸組成と仮定し、澱粉粒中の脂肪酸組成 (Fig. 4) と対比すると、いずれの植物でも両者間に特別な相似点はみられない。むしろ穀類の場合は、組織の脂質の脂肪酸組成が植物種によりかなり相違するにもかかわらず澱粉の内部脂肪酸の組成はきわめて近似していることがわかる。さらにいずれの植物においても、澱粉粒中の脂肪酸組成の方がパルミチン酸に富んでいるが、同様の結果が玉蜀黍²²⁾ および米²³⁾ についてすでに報告されている。

3-4 脂肪酸のとりこみ

(1) 熱メタノール法

前述のように、各植物澱粉による内部脂肪酸の相違は、その植物組織中の脂質の脂肪酸組成の影響によるものではない。そこでつぎに、各澱粉粒の構造が異なるために脂肪酸のとりこみに関する量的あるいは質的な違いがもたらされていることが考えられる。この点を確かめるため、これらの澱粉に人為的に脂肪酸をとりこませその違いをしらべた。試料澱粉はそれぞれ試料 I を脱脂したものをを用い、脂肪酸は Table 6 に示すとおり 6 種類の市販試薬 (和光純薬工業 KK) の混合物を用いた。実験目的からは等量ずつの混合比率が望ましいが、試薬の純度その他により結果的にこのような混合物となったものである。

Table 6 Composition of a mixture of fatty acids.

Fatty acid	%
Satd. { 14:0 16:0 18:0 }	{ 19.0 17.4 13.9 } 50.3
Unsatd. { 18:1 18:2 18:3 }	{ 11.0 23.0 15.7 } 49.7

澱粉に脂肪酸をとりこませる方法は、藤井ら¹⁰⁾ および Lehrman⁶⁰⁾ の報告を参考としつぎのように行なった。すなわち約 1 g の混合脂肪酸を含む 85% メタノール 60 ml 中に脱脂した澱粉 20 g (乾物換算) を投入し、電磁攪拌しつつ 5 時間煮沸還流したのち室温に 1 夜放置した。これを吸引濾過し、ソックスレー抽出器にて 24 時間エチルエーテルで抽出し、澱粉粒に付着している脂肪酸を除去した。以後は一般の澱粉試料と同様に内部脂肪酸を抽出しその組成をしらべた。

内部脂肪酸として澱粉粒中にとりこまれた脂肪酸の総量は Table 7 に示すとおりであった。天然状態で

Table 7 Content of fatty acids absorbed by the various starch samples.

Starch	mg %
Potato	360
Cassava	330
Sweet potato	400
Wheat	300
Corn	410
Rice	480

は内部脂肪酸含量の少ないいも類澱粉も、穀類澱粉とほぼ同じ水準で脂肪酸をとりこんでおり、澱粉の種類による違いはほとんどない。

また脂肪酸組成を Fig. 6 に示した。Fig. 6 は各脂肪酸がそれぞれの混合比のままの比率でとりこまれた場合に、いずれも縦軸の 1.0 の線に等しい高さで並ぶように表示してある。したがって実際の結果は、脂肪酸の種類により明らかに違う比率でとりこまれている。すなわち飽和脂肪酸に対し不飽和脂肪酸、とくに

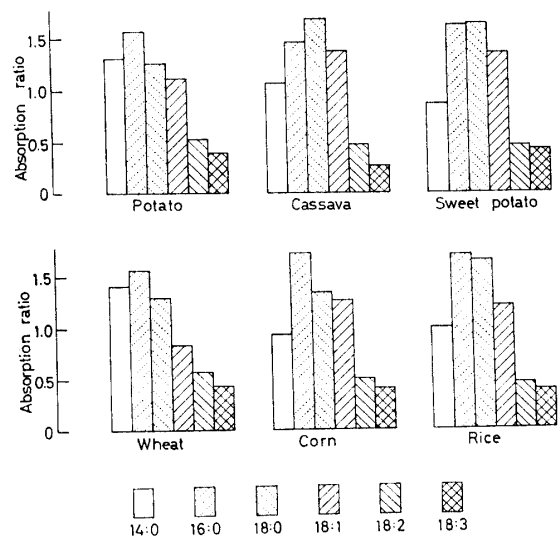


Fig. 6 Composition of fatty acids absorbed by the various starch samples.

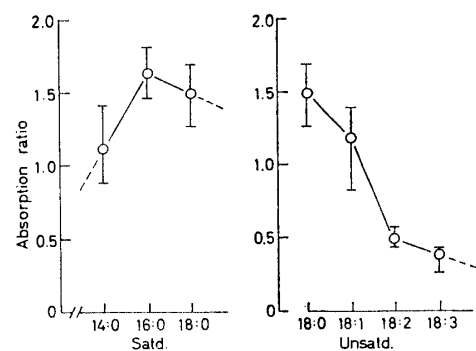


Fig. 7 Characteristic absorption of the fatty acids by the starch samples.

不飽和度の高いものほどとりこまれる比率が低く、各澱粉共ほぼ同様の傾向を示している。Fig. 6の結果を、脂肪酸の種類別に整理するとFig. 7が得られる。飽和脂肪酸のなかでも炭素数16個のパルミチン酸が最も澱粉粒中にとりこまれやすいことが明らかである。藤井ら¹⁰⁾も脂肪酸のナトリウム塩を玉蜀黍澱粉にとりこませた場合に、同様にパルミチン酸がステアリン酸やオレイン酸よりも多くとりこまれた結果を報告している。

(2) 冷メタノール法およびナトリウム塩法

前項の熱メタノール法に用いた澱粉試料は、いずれも85%メタノールで煮沸し脱脂したものである。また脂肪酸をとりこませる方法もほぼ同様の条件下で行なった。しかしこのような処理によって澱粉のアミログラムが変化することも知られており^{10,22)}、天然状態とは違った粒構造に変化している可能性がある。もしそうであれば、これがどの植物澱粉についても同様の結果をもたらした原因であるかもしれない。そこでつぎに脱脂していない澱粉粒を用い、より穏やかな条件下で脂肪酸をとりこませ、とりこみの状態を比較した。

澱粉はいも類の代表として甘藷澱粉(鹿児島県、1967年製)を、穀類の代表として玉蜀黍澱粉(愛知県、1968年製)を用いた。また脂肪酸は飽和脂肪酸のパルミチン酸と、不飽和脂肪酸のリノール酸(ともに和光純薬工業KK, 特級試薬)を等量に混合した。とりこませる方法は(i)冷メタノール法: 100 mlのメタノール中に未脱脂澱粉20 gと混合脂肪酸4 gを入れ、30°Cの恒温室内で5~10日間振盪したのち濾過水洗する方法、および(ii)ナトリウム塩法: 混合脂肪酸4 gを希水酸化ナトリウム溶液で中和し100 mlの水溶液としたものに未脱脂澱粉20 gを投入し、上記と同様30°Cで5~10日間振盪後濾別水洗し、いっ

たん微酸性(pH 5.6)としふたたび十分に水洗する方法を用いた。ともに外部に付着している脂肪酸をソックスレー抽出器によりエチルエーテルで除去し、前項と同様に内部脂肪酸を抽出した。

Fig. 8に示した結果は、分析値よりもともと含まれていた脂肪酸を差引いたものである。両方法とも甘藷澱粉と玉蜀黍澱粉はほぼ等しい速度で脂肪酸をとりこんでいる。またとりこまれたパルミチン酸とリノール酸の比率はどの時点でもほぼ同様に約4:1であった。

3-5 考察

各種植物澱粉の内部脂肪酸含量は澱粉尺の順序にほぼ一致し、また内部脂肪酸含量の多いものはリノール酸に富み、少ないものはパルミチン酸に富む傾向があった。一方澱粉の内部脂肪酸組成と組織の脂質の脂肪酸組成とはかなり相違しており、両者間に特別な関連性は見られなかった。

澱粉粒に人為的に脂肪酸をとりこませた場合は、澱粉間におけるとりこみの差異はほとんどなく、またパルミチン酸が最も多くとりこまれた。前述(第2章)したように、天然状態では脂肪酸は澱粉粒の成長にともない逐次とりこまれるものと考えられるので、すでに成長した粒にとりこませた本実験の場合とはとりこみの機構は違うであろう。しかしいずれの植物においてもその組織中の脂質に比較し、澱粉粒中の脂肪酸組成がパルミチン酸に富むことは、人為的な脂肪酸とりこみ実験でパルミチン酸が最も多くとりこまれたことと関連するものであろう。

高岡ら⁶¹⁾によると、アミロースを水溶液から沈澱させる沈澱剤としては、カプリル酸(8:0)やカプリン酸(10:0)のような比較的炭素数の少ない脂肪酸が優れている。しかし炭素数の少ない脂肪酸は、いったんアミロースにとりこまれても、エチルエーテルなどで再び抽出されやすいようである⁶²⁾。本論文の実験では、内部油分の抽出に先立ちすべての試料澱粉をソックスレー抽出器によりエチルエーテルで24時間抽出している。この処理により甘藷澱粉から抽出される外部脂肪酸を、内部脂肪酸と比較した一例をTable 8に示す。なおこの値はTable 2(第2章)中の5種の市販澱粉の平均値である。

外部脂肪酸区分にラウリン酸やミリスチン酸が多い結果は、これらがエチルエーテルで抽出されやすいことを裏付けると同時に、内部脂肪酸と外部脂肪酸とが本質的には区別できないことを証明している。したがって本実験で、パルミチン酸より炭素数の少ない脂肪

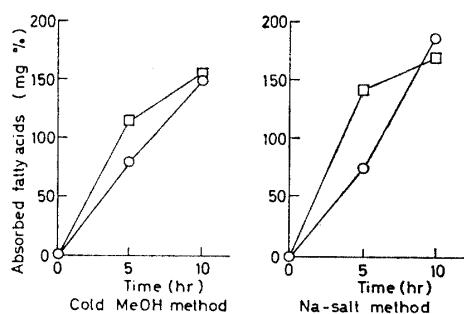


Fig. 8 Time course of absorption of fatty acids by starch samples.

○: Sweet potato, □: Corn

Table 8 Composition of the embraced and Et₂O-extracted fatty acids of the sweetpotato starch.

Fatty acid	Embraced (%)	Et ₂ O-extd. (%)
12:0	0.2	6.3
14:0	0.4	6.1
16:0	47.0	34.1
16:1	2.9	11.5
18:0	5.8	7.5
18:1	15.4	15.5
18:2	23.2	11.9
18:3	4.9	3.5
16-OH	0.2	3.8
Total mg %	53.5	3.2

The average values for 5 starch samples in Table 2, were represented

酸のとりこみ量が少ないのは、これに対するアミロースの包含力が弱いためであろう。また不飽和結合数の増加によるとりこみ量の低下は、不飽和結合部で屈曲している分子構造に由来する立体障害⁶³⁾によるものと考えられる。

第4章 澱粉粒の部分分解と内部脂肪酸の変化

4-1 まえがき

澱粉粒は均質な構造物ではなくいわゆるミセル構造をもち⁶⁴⁾、また層状^{65~67)}に積み重なった構造であることが観察されている。さらに粒の内部と外部とが構造や性質を異にするとの報告もある⁶⁸⁾。

前章において脂肪酸の種類により澱粉中にとりこまれる量比が違うことを明らかにしたが、本章では澱粉粒の構造部分と含有脂肪酸量との関係あるいは脂肪酸の種類による分布の相違などを検討した。試料は前章と同様甘藷澱粉と玉蜀黍澱粉を用い、これらの澱粉粒を温水による溶出、希塩酸浸漬、および α -アミラーゼによる消化などの異なる分解機構により部分的に分解し、残存する澱粉粒の部分構造と内部脂肪酸の関連性をしらべた。

4-2 分解処理の方法

(1) 温水処理

澱粉 20 g (乾物換算, 以下同様) を脱イオン水 1 l 中に懸濁し, 約 65°C の湯浴中で 2 時間ゆるやかに攪拌した。室温で 3 時間放冷後傾瀉して上澄液を除き, 沈澱部に再び脱イオン水 1 l を加え同様な処理をくり返した。これをスッチェで濾過し, 水, メタノール, およびエチルエーテルで順次洗浄したのち乾燥し, ソックスレー抽出器により連続 24 時間エチルエ

ーテルで抽出した。この処理による重量減は, 甘藷澱粉 24 %, 玉蜀黍澱粉 27 % であった。

(2) 希塩酸処理

澱粉 20 g に 8 % 希塩酸 100 ml を加え, 1 日に 2 回ずつ攪拌再懸濁しつつ 30°C の恒温器中に 4 日間置いた。これを希アンモニア水で pH 6.0 に中和したのち直ちにスッチェで濾過し, 以下前項と同様に処理した。浸漬の時間は, 予備実験により澱粉重量が半減する条件を目安としたが, 実際の重量減は甘藷澱粉 55 %, 玉蜀黍澱粉 60 % であった。

(3) α -アミラーゼ処理

工業用の α -アミラーゼ (長瀬産業 KK, ネオスピターゼ) 10 g を 100 ml の酢酸緩衝液 (pH 6.0) 中に投入し, 35°C の湯浴中で 2 時間攪拌後遠心分離して上澄液をとった。この酵素抽出液に澱粉 20 g を入れ, 32°C で 24 時間回転振盪した。この条件も予備実験をもとに選んだが, 甘藷澱粉 40 %, 玉蜀黍澱粉 57 % の重量減があった。処理後は前々項と同様に外部油分を除去し以下の実験に供した。

4-3 分解残渣澱粉の性質

(1) 形態

まず分解残渣澱粉粒を希ヨード水溶液に懸濁して検鏡した。Fig. 9 の顕微鏡写真に示したように, 外観的には甘藷澱粉も玉蜀黍澱粉もほぼ同様の变化をしている。すなわち温水処理では玉蜀黍澱粉は明らかに膨潤しており, 甘藷澱粉にも多少膨潤した粒がある。希塩酸浸漬ではともに小片状に分割され, またほとんどヨード染色されていない。 α -アミラーゼ消化したものは侵食痕があり, とくに甘藷澱粉は中空状になった粒が多い。

(2) ヨード呈色スペクトル

各処理による残渣澱粉を脱脂したのちヨード呈色スペクトルを測定した結果を Fig. 10 に示した。なお測定は後述 (第 6 章) の条件によった。

温水処理澱粉のスペクトルが対照のそれよりも下位にあることは, アミロースが優先的に溶出されたためであろう。一方 α -アミラーゼ消化澱粉のピーク位置 (λ_{max}) は対照のそれより長波長側にあり, 通常ヨード呈色値として表示する 680 nm 付近の吸光度も高い。このことは長鎖長分子の占める割合がより大きくなったこと, すなわちアミロースよりもアミロペクチンの方がより優先的に消化されたことを示している。さらに希塩酸浸漬の場合は, 粒として残った部分の分子も, ほとんどが小さく切断されていることがわかる。

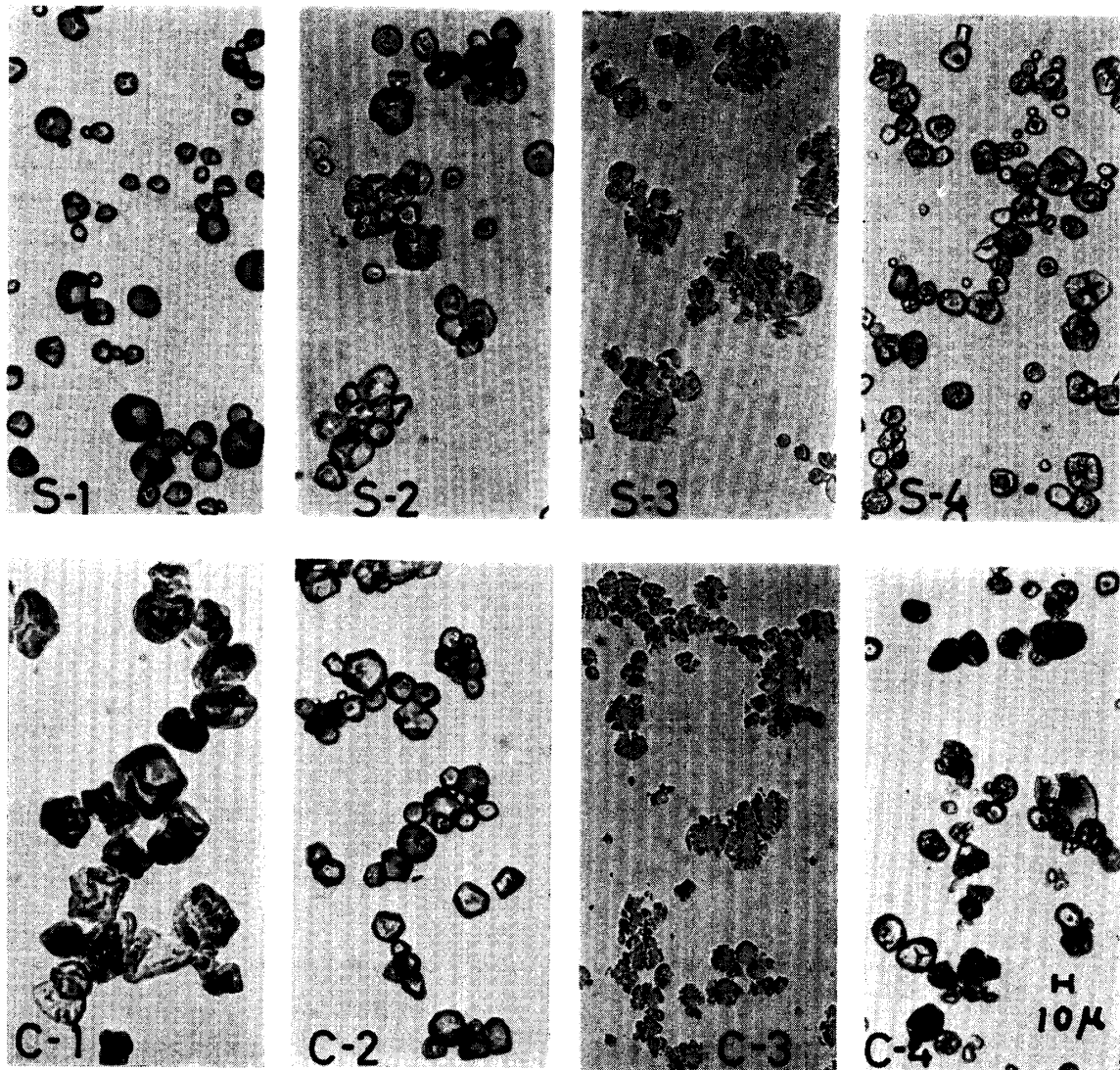


Fig. 9 Photomicrographs of the partially decomposed starch granules.

S: Sweet potato, C: Corn

1: Control, 2: Hot water, 3: Dil. HCl, 4: α -Amylase

(3) 結晶図形

Fig. 11 に X線デフラクトメーター（理学電機 D-3 F）による X線回折図を示した。X線の発生条件は電圧 30 KV，電流 15 mA で対陰極は銅である。発生した X線はニッケルフィルターで K_{β} 線を除去し，スリット系は発散スリット 1°，受光スリット 0.2 mm とした。また走査速度は毎分 1°(2 θ) で，3~30° の範囲を記録した。なお澱粉試料は 25% 程度に含水させ，アルミニウム製の枠の裏面にガラス板を接着した試料枠に充填して測定した。

温水処理の澱粉が多少の糊化を伴っていることは明らかであり，とくに玉蜀黍澱粉にはいったん糊化したのち老化した形跡がある^{69,70}。一方 α -アミラーゼ処理澱粉の回折線も対照のものに比してやや不明瞭であ

る。しかしこの処理条件では結晶構造が乱れることは考えられない。したがってこの結果は，非結晶部の割合が多くなったことすなわち結晶部が優先的に消化されたためであろう。Fig. 10 に示したヨード呈色はこれを裏付けるものである^{52,71}。また希塩酸で処理した澱粉は，対照に比較しより明瞭な回折線を示している。すなわちこの場合は非結晶部が優先的に分解溶出され，結晶部がより多く残ったこと^{72,73} が明らかである。

(4) 内部脂肪酸

各残渣澱粉の内部脂肪酸を抽出し，前章で対象とした 6 種類の脂肪酸の合計量を求めた。Fig. 12 は脂肪酸量と澱粉の分解率との関係を示したもので，甘藷澱粉も玉蜀黍澱粉もほぼ同様の結果であった。すなわち

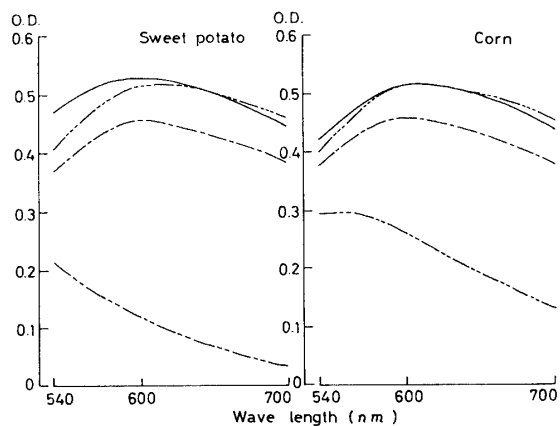


Fig. 10 Iodine coloration spectra of the partially decomposed starch granules.

— Control, - - - - Hot water,
 ····· Dil. HCl, - · - · α-Amylase

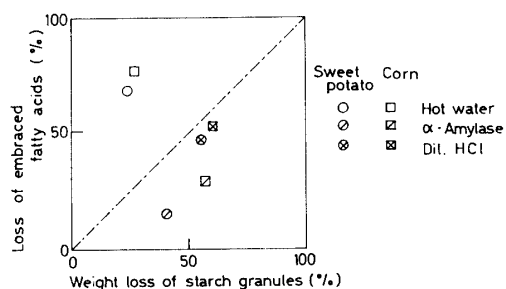


Fig. 12 Correlation between loss of the embraced fatty acids and weight loss of the starch granules.

温水処理の場合は澱粉の分解率に対し脂肪酸の損失率はきわめて大きいですが、 α -アミラーゼ処理の場合は逆に脂肪酸の損失率は小さく、大部分の脂肪酸が残留した。

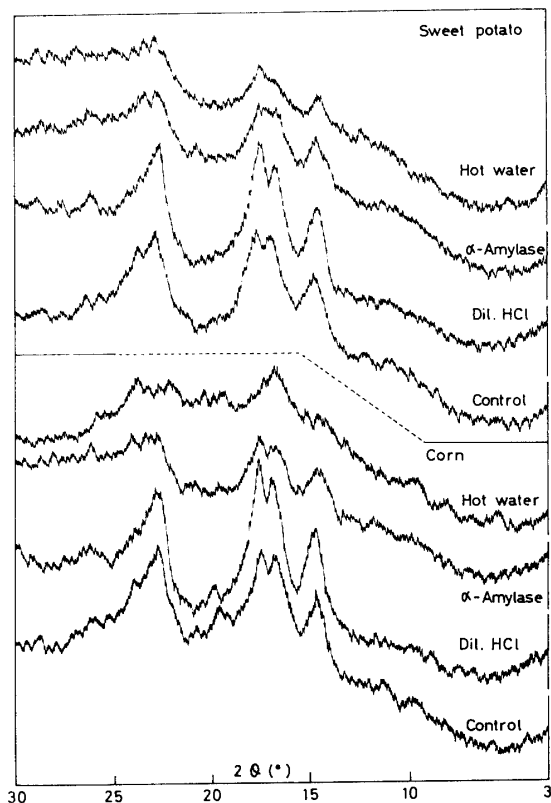


Fig. 11 X-ray diffractograms of the partially decomposed starch granules.

Rigakudenki D-3 F, Cu-Ni, 30 KV,
 15 mA, 0.5°/min

これら各脂肪酸の組成は Table 9 のとおりで、いずれも対照の組成とは違ったものになっている。一般に飽和脂肪酸の割合は増加する傾向があり、とくに希塩酸処理の澱粉はハルミチン酸やステアリン酸の割合が著しく高い。また不飽和脂肪酸のうちでもオレイン酸はむしろ飽和脂肪酸に近い傾向を持つが、リノール

Table 9 Composition of the embraced fatty acids retained in the partially decomposed starch granules.

Starch	Fatty acids	Treatment			
		Control (%)	Hot water (%)	Dil. HCl (%)	α -Amylase (%)
Sweet potato	14:0	0.5	1.5	1.8	0.9
	16:0	59.6	63.3	77.1	58.7
	18:0	7.0	5.6	10.5	6.5
	18:1	14.6	21.0	5.6	18.1
	18:2	14.9	7.5	3.8	13.2
	18:3	3.4	1.1	1.2	2.6
Corn	14:0	0.1	0.5	0.9	0.1
	16:0	25.7	38.1	45.3	35.0
	18:0	1.2	0.8	8.6	1.7
	18:1	14.8	23.2	15.8	17.4
	18:2	53.6	33.8	26.7	43.9
	18:3	4.6	3.0	2.7	1.9

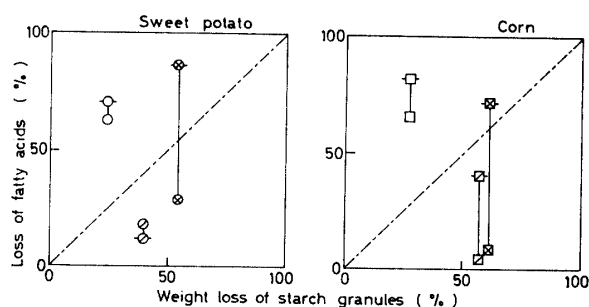


Fig. 13 Loss of the saturated and unsaturated fatty acids by partial decomposition of the starch granules.

○: Satd., -○-: Unsatd., (Others: see Fig. 12)

酸とリノレン酸はどの処理でも減少している。Fig. 12の結果を飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸とに区別すると Fig. 13 が得られ、飽和脂肪酸に比較し不飽和脂肪酸が損失しやすいことが明らかである。ただし α -アミラーゼ処理の甘藷澱粉のみが例外的であり、これは中空状になっている粒が多いこと (Fig. 9) に関連し、後述 (第 6 章) するように中心部が飽和脂肪酸に富むことを裏付けている。

4-4 考察

どの分解処理においても甘藷澱粉と玉蜀黍澱粉はほとんど同様の变化をした。とくに内部脂肪酸に関し、玉蜀黍澱粉は甘藷澱粉の約 6 倍量を含むしその組成も不飽和脂肪酸に富むなど著しく相違している (Fig. 4) にもかかわらず、分解処理において甘藷澱粉と同様な变化をしたことは、これらの結果が他の植物澱粉についても普遍性をもつことを示唆する。

温水処理によりアミロースが優先的に溶出されることは周知の現象であるが⁷⁴⁾、これに伴い脂肪酸の大部分が失われた。一方 α -アミラーゼ処理では、アミロペクチンの方がその結晶部も含め優先的に消化されアミロースが多く残ったが、この場合は脂肪酸のほとんどが残留した。これらの結果は、脂肪酸の大部分がやはりなんらかの形でアミロースと結合していることを強く示唆する。また α -アミラーゼ処理の結果は、脂肪酸を包含したアミロース部分が酵素作用に対する抵抗性が強いとの高岡ら⁷⁵⁾の結論に合致する。したがって脂肪酸はやはりアミロースのらせんの中に包含されているのであろう。川野ら⁷⁶⁾も種々の澱粉を酵素液化した結果から同様の見解を述べている。温水で溶出した場合に多くの脂肪酸が除かれるのは、アミロースに包含されたままで溶出されるためと考えられる。

一方とくに希塩酸処理の場合、飽和脂肪酸と不飽和

脂肪酸の損失率が大きく相違し、飽和脂肪酸は大部分が粒中に残留した。希硝酸を用いて澱粉粒を分解した別の実験⁷⁷⁾では結晶部も比較的良好に分解されたが、この場合も希塩酸の場合と同様に飽和脂肪酸の割合は増加した。したがって結晶性に富む部分にとくに飽和脂肪酸が多いわけではない。また希塩酸処理の後その上澄液を中和せずそのまま傾瀉除去した場合も本実験とはほぼ同じ結果であった⁷⁷⁾ので、いったん溶出した脂肪酸が中和時に再度とりこまれる可能性も少ない。したがってアミロースが直線状の分子である飽和脂肪酸を包含している場合と、屈曲した分子である不飽和脂肪酸を包含した場合とでは、希塩酸に対する抵抗性が違うのかもしれない。さらに不飽和脂肪酸がいずれの分解処理でも比較的損失しやすかったことは、飽和脂肪酸と異なりアミロースのらせん以外の個所に存在しているか、あるいはアミロースの包含が不完全なものであることを示唆する。

第 5 章 甘藷塊根の大きさおよび組織部位

5-1 まえがき

これまで澱粉粒と脂肪酸に関する基本的な相互関係につき検討したが、本章以下ではこれらの知見をもとにし、内部脂肪酸と澱粉粒の成長との関係を追究する。まずこのための実験試料として甘藷を選んだ。これは栽培が容易で澱粉も分離しやすいこと、および塊根が長期にわたり肥大するので成長段階の異なる澱粉粒を得るのに便利と思われたためである。

これまでの実験では、主として市販澱粉を試料とした。しかしこのような通常の製造方法による澱粉は、実際には種々性質の異なる粒の混合物であろう。たとえば穀類と違い甘藷塊根はさまざまな形や大きさをしており、澱粉を含んでいる組織も単一ではない。このような要素は、当然含まれている澱粉の性質を左右するものであろう。また澱粉粒自身の大きさによっても性質は相違する¹³⁾。したがって甘藷澱粉につき詳細に検討するには、まずこれらの性質の違うと思われる澱粉粒をできるだけ分別する必要がある。そこで本章では、まず塊根の大きさおよび組織の部位による澱粉粒の性質の相違から検討した。

5-2 塊根部位の分割

甘藷塊根の断面構造の模式図を Fig. 14 に示す。まず甘藷の大形塊根 (農林 2 号, 450 g, 直径 8 cm) の中央部を約 2 cm 幅の輪切りにしたのち同心円状に 8 部位に分割し、各部位よりそれぞれ家庭用ミキサーにて澱粉を分離した。澱粉の収率および平均粒径は

Table 10 Yield and average size of starch granules from different sections of sweet potato tuber.

Sections	1	2	3	4	5	6	7	8
Yield (%)	8.9	19.8	19.3	20.2	19.1	17.8	18.3	16.8
Size (μ)	6.8	7.1	8.4	11.6	12.4	12.5	12.6	12.6

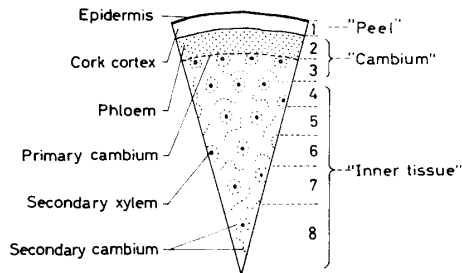


Fig. 14 Diagram of transverse section of sweet potato tuber.

Table 10 に示したとおりで、1の部位は澱粉含量が少なく2~5の部位が最も充実している。また平均粒径では3と4間に較差がある。これらの結果を断面の組織構造と対比すると、同心円的には1（皮層部）、2~3（形成層部）、および4~8（内部）の3部位に區別しうる。なお軟腐病菌に侵された甘藷塊根が容

易に単細胞状になる²⁹⁾ことを利用し、り病塊根の上記3部位に該当する組織を檢鏡した。それぞれの代表的な形態を Fig. 15 に示す。皮層部の細胞はやや小さく、澱粉粒はまばらに存在している。また形成層部も小細胞が多いが皮層部と異なりそのほとんどは小形の澱粉粒が充満している。一方内部には形成層部と同様な小細胞も存在するが、一般的に細胞は大きく澱粉粒も大形のものが多い。しかしこれら各部位の細胞を破碎し分離した澱粉粒は Fig. 16 に示したように、とくに形態的な違いはなかった。

つぎに重量の異なる6個の塊根をそれぞれ上記の3部位に分割し、各部位の重量比を求め Fig. 17 に示した。この結果は、甘藷塊根から澱粉を分離する際塊根の大きさにより各部位に由来する澱粉粒の比率が異なることを示している。すなわち小さい塊根から分離した澱粉は、皮層部澱粉粒の割合が多い。

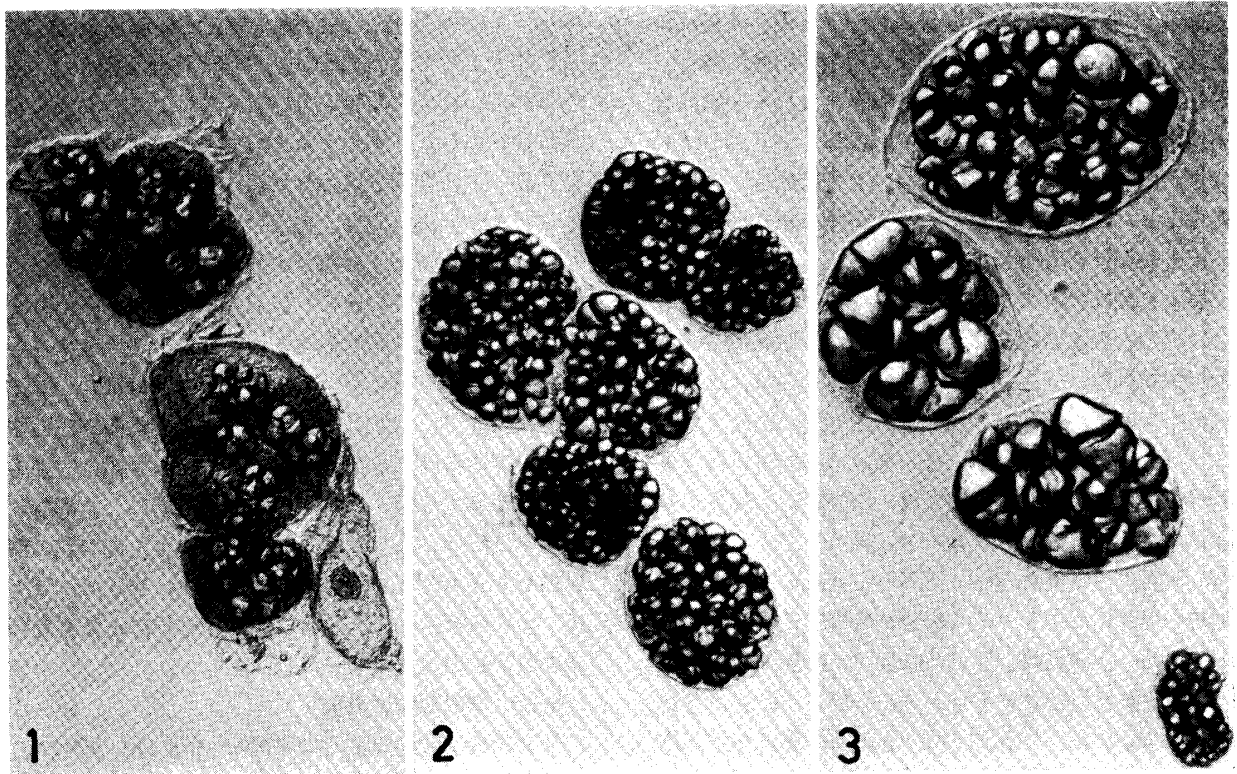


Fig. 15 Photomicrographs of the cell-starch from the different sections of sweet potato tuber.

1: Peel, 2: Cambium, 3: Inner tissue

The cells were isolated after microbial treatment with *Rhizopus*

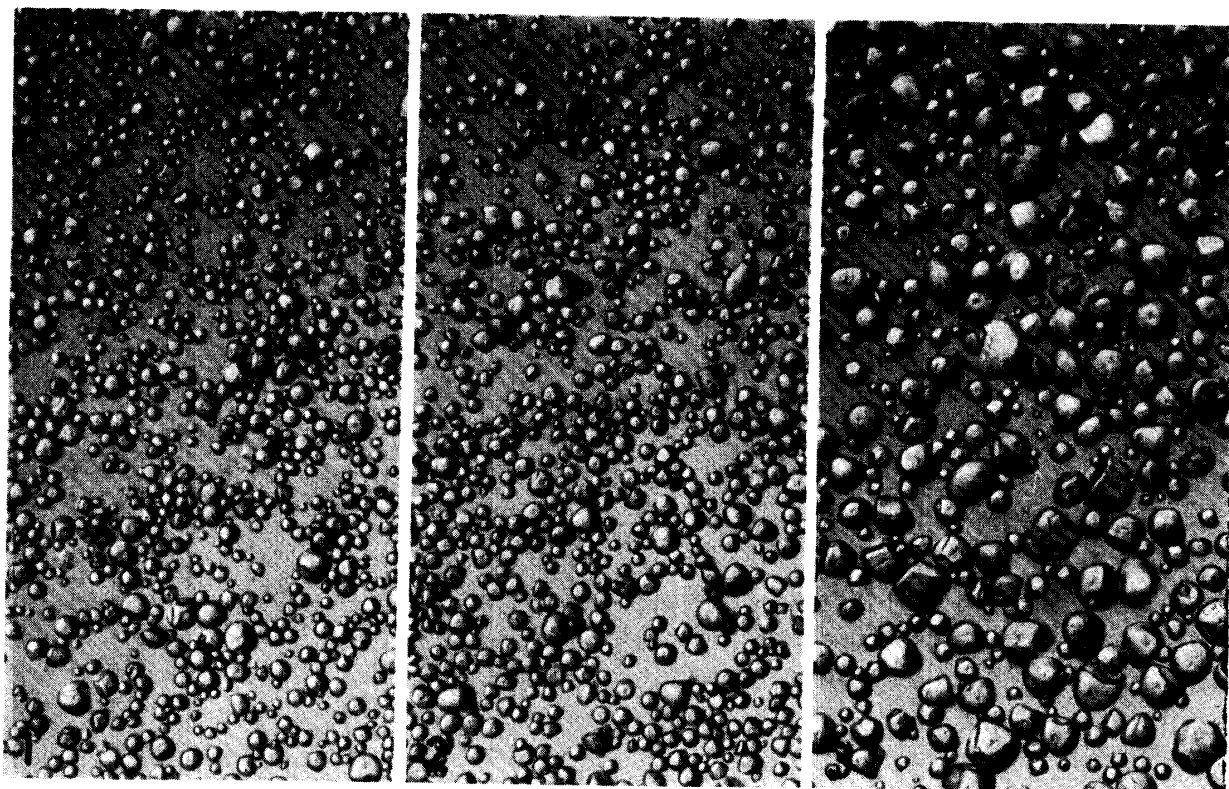


Fig. 16 Photomicrographs of starch granules from the different sections of sweet potato tuber.

1: Peel, 2: Cambium, 3: Inner tissue

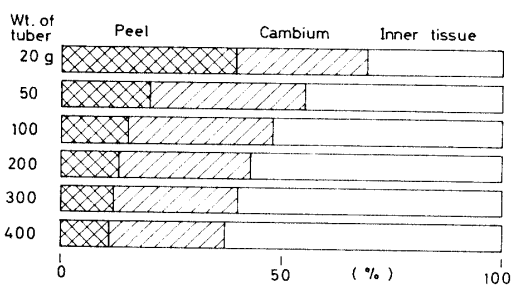


Fig. 17 Correlation between the weight of tubers and the ratio of tissues sections.

5-3 組織部位別澱粉の調製

上記の予備的な検討結果をもとにし、以下の方法で組織部位別の試料澱粉を調製した。まず同一時に収穫した甘藷塊根（農林2号、鹿児島市内産、1967年10月24日掘取）より、小塊根（平均24g）と大塊根（平均256g）を選別した。混在する土肉は、澱粉量に対する水量を調節することによりくり返し分離し、完全に除去するようつとめた。Table 11 にそれぞれの澱粉の収率と平均粒径を示す。

小塊根は大塊根に比較し皮層部の占める割合が多い

Table 11 Yield and average size of starch granules from the sections of small and large tuber.

		Peel	Cambium	Inner tissue	(Whole)*
Small tuber (Av. wt. 24g)	Symbol	(S-P)	(S-C)	(S-I)	
	Yield (%)	8.9	14.9	21.6	(15.5)
	Size (μ)	8.3	8.1	12.2	(9.2)
Large tuber (Av. wt. 256g)	Symbol	(L-P)	(L-C)	(L-I)	
	Yield (%)	7.7	20.3	20.6	(19.6)
	Size (μ)	10.0	10.0	13.7	(11.7)

* Calculated

うえ形成層部にも澱粉が充実していないため、澱粉収率が低くなっている。後述(第6章)するように、この場合の小塊根は肥大が遅れたものと考えられるが、形成層部における澱粉の充実度が肥大速度に関連することかもしれない。また皮層部と形成層部の澱粉は、Table 10の結果と同様ほぼ等しい平均粒径であった。形成層部は組織学上での一次形成層とよばれる若い細胞が主体をなしているため、含まれている澱粉粒が小さいのは当然である。しかし皮層部の澱粉が大塊根においてもこれと同様な小粒であることは、皮層部組織中における澱粉粒の成長がきわめて遅いことを意味する。

5-4 組織部位別澱粉の性質

(1) 粘度

前節で述べた6種類の澱粉のアミログラムをFig. 18に示す。測定装置はBrabender Amyrograph DC-3を用い、澱粉濃度は6%、pH 7.0に調整した。またボールの回転は75 rpm、昇降温速度は毎分1.5°Cの諸条件で測定した。

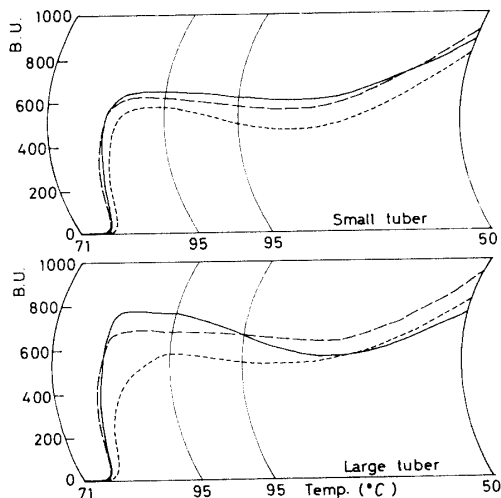


Fig. 18 Amylograms of the starch granules from the different sections of tubers.

----- Peel, — Cambium,
—— Inner tissue

小塊根、大塊根とも形成層部の澱粉は最も糊化開始温度が低く、粘度曲線は近似している。また小塊根では皮層部や内部の澱粉も比較的形成層部澱粉に近い。しかし大塊根ではそれぞれの部位の特徴が大きく現われている。とくに皮層部澱粉は糊化開始温度が高く立ち上りが滑らかである点、糊化しにくい澱粉粒の混在を示唆している。

(2) 結晶図形

Fig. 19に示すように、X線回折図においては塊根の大小による違いはほとんどなかった。部位別では内部の澱粉が最もA型に近く、形成層の澱粉は反対である。一般に植物の種類を問わず、澱粉粒の形成時の温度が高い場合はA型、低い場合はB型の結晶構造に偏

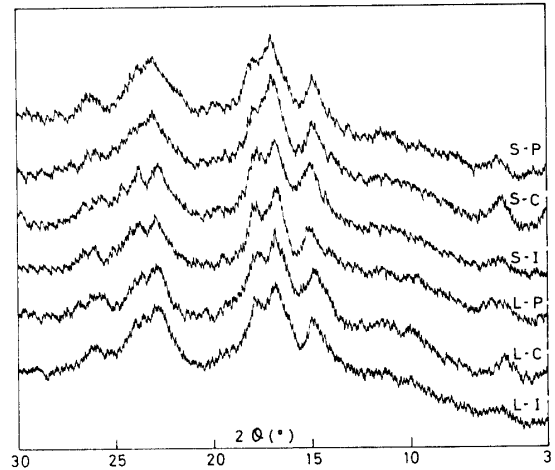


Fig. 19 X-ray diffractograms of the starch granules from the different sections of tubers.

Symbols: refer to Table 11 (e.g. S-P: Small tuber - Peel)

するといわれている^{81~83}。甘藷塊根は晩春から晩秋までの長期にわたり肥大するので、内部の澱粉がよりA型に近いことは、夏期高温時に成長した粒の存在を示唆する。また逆に形成層部の澱粉は気温が下降した収穫期近くにできた若い粒であるといえよう。また皮層部澱粉の結晶図形はほぼこれらの中間程度で、形成層部や内部の澱粉粒とは結晶構造上の違いはない。

(3) ヨード呈色値および内部脂肪酸含量

ヨード呈色値と内部脂肪酸含量には類似した傾向があったので、両者の関係をFig. 20に示した。ヨード呈色値は倉沢ら⁸⁴の方法で澱粉を溶解し、全液量50 ml中澱粉2 mg、ヨード4 mg、ヨウ化カリウム40 mgの条件で呈色させ1夜後光電光度計(日立FPW-4)を用い1 cmセル、660 nmフィルターでの吸光度を測定した。また脂肪酸の定量は第2章で述べた方法によった。Fig. 20において、ヨード呈色値と内部脂肪酸含量との相関係数を求めると $r = 0.811$ となる。ヨード呈色値はアミロース含量にほぼ比例すると考えられるので、アミロースの多いものほど内部脂肪酸も多いことになる。部位別では、皮層部の澱粉とくに大塊根のそれがアミロースや内部脂肪酸を多く含む

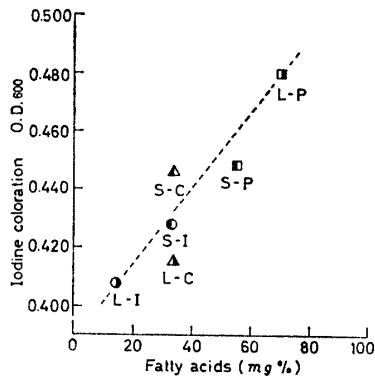


Fig. 20 Correlation between iodine coloration and content of embraced fatty acids.
 Symbols: refer to Table 11 (e.g. L-P: Large tubers - Peel)

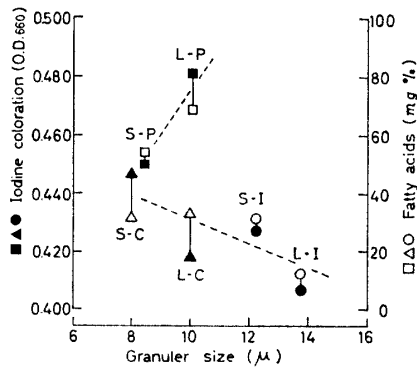


Fig. 21 Correlation of granular size, iodine coloration and content of embraced fatty acids.
 Symbols: refer to Table 11 (e.g. L-P: Large tuber - Peel)

でいる。Fig. 21 はこれらを澱粉粒の大きさについて比較したものである。形成層部や内部の澱粉は粒の大きいものほどアミロースや脂肪酸が少ない傾向をもつが、皮層部澱粉ではこの関係が逆になっている。

(4) 内部脂肪酸の組成

ガスクロマトグラフィーにより求めたそれぞれの内部脂肪酸の組成を Table 12 に示した。大小両塊根の形成層部の澱粉は、内部脂肪酸の組成も近似している。しかし皮層部と内部の澱粉は、塊根の大きさによりかなり相違する。また大小の塊根をとおし、形成層部の澱粉にはラウリン酸やヤラピノール酸が比較的多く含まれ、皮層部の澱粉は最もパルミチン酸に富むなど、部位による特徴がみられる。しかし全体としては、パルミチン酸の比率は脂肪酸含量の多いものほど高くなっている。

5-5 考察

以上のように、1個の塊根の中でも組織部位により性質の異なる澱粉粒が含まれ、またそれは塊根の大きさにより左右されている。とくに皮層部の澱粉粒は内部のものとは著しく異なる。

ぶどう糖の工業的製造に酵素液化法が登場して以来、甘藷澱粉の一部にしばしば酵素による液化の困難なものが見いだされている。これは加熱の過程で膨潤糊化しにくい澱粉粒であることから難溶性澱粉とよばれ、澱粉製造中の種々の薬品処理^{85,86)} や加熱⁸⁷⁾ などがその成因となりうることが報告されている。しかし福井ら⁸⁸⁾ は、もともと甘藷の中にあった糊化しにくい小粒澱粉に由来するものであろうと述べ、鈴木ら⁸⁹⁾

Table 12 Composition of embraced fatty acids sections of the starch granules from different of tubers.

Tuber	Small tuber			Large tuber		
	Peel	Cambium	Inner tissue	Peel	Cambium	Inner tissue
Symbol	(S-P) (%)	(S-C) (%)	(S-I) (%)	(L-P) (%)	(L-C) (%)	(L-I) (%)
Fatty acid						
12:0	0.1	1.5	0.7	0.1	1.5	0.8
14:0	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4	0.7
16:0	53.4	47.0	46.7	54.7	50.8	32.3
16:1	2.4	2.8	3.3	2.1	3.1	3.0
18:0	11.7	9.3	8.9	9.0	8.2	9.6
18:1	15.3	13.2	18.7	12.2	13.7	27.9
18:2	11.6	17.1	16.1	15.5	14.3	19.3
18:3	4.4	5.3	4.3	4.1	4.2	5.5
16-OH	0.7	3.3	0.8	2.0	3.8	0.9
Total mg %*	54.7	33.3	31.5	68.1	33.6	13.4

* Fatty acids mg/100 g starch

は生育初期の甘藷にこれが多いことを報告している。本章のアミログラムの結果は、大塊根の皮層部澱粉の中にこの難溶性澱粉が混在することを示唆するものであった。大塊根の皮層部澱粉がアミロースや脂肪酸を多く含む分析結果も、難溶性澱粉についての荒井ら⁸⁹⁾の分析結果と一致する。また大塊根の方が小塊根よりもより難溶性である曲線を示したが、後述(第6章)するようにこの場合の大塊根と小塊根は成熟度の違いではない。したがって皮層部の澱粉粒が成長するに伴い難溶化するわけではない。むしろ後述(第6章)の実験結果から、夏期の高地温下に皮層部で形成された澱粉粒が成長せずに小粒のまま残り、これが難溶性澱粉の正体であると思われる。

形成層部の澱粉粒は組織学上からも若い粒と考えられ、粒径、アミログラム、X線回折図などの結果もこれを裏付けた。しかし厳密に形成層部のみを分離することは不可能であり、実際に得られる澱粉には、形成層部を中心に皮層部と内部の粒が混入している。また当然その混入の程度により全体としての性質は大きく左右されよう。一方内部にも同様に盛んに分裂している二次あるいは三次形成層とよばれる組織があり、本質的には一次形成層と同様の若い澱粉粒が含まれている。したがって内部組織の中には成長各段階の澱粉粒がすべて含まれている。以上から明らかなように、甘藷の澱粉粒を比較する場合はその澱粉粒の母体である塊根の大きさおよび組織部位の対応を充分考慮すべきであろう。また通常の市販澱粉は、本実験で分別したこれらすべての澱粉粒の混合物といえる。

第6章 甘藷塊根の肥大と澱粉粒の成長

6-1 まえがき

前章において、甘藷塊根の大きさおよび組織部位を異にする澱粉粒の内部脂肪酸には、ほぼ粒の大きさに比例した変化があった。しかしこの場合の粒の大小は必ずしも成長度の相違によるものではない。内部脂肪酸が澱粉粒の成長に関与しているかどうかを確かめるには、まず正確に成長段階の異なる澱粉粒を分離し、それらの間における相違を調べることが必要と思われる。

一般に成長段階の異なる試料を得る手段として、生育時期別に植物組織を収穫する方法がとられている。しかし甘藷塊根の場合は常に新たな澱粉粒の生成蓄積を伴いつつ肥大しているので、収穫の遅い塊根ほど成長が進んだ澱粉粒のみを含んでいるわけではない。また甘藷塊根は晩春より晩秋に到るまでおよそ150日もの長期にわたり肥大を続けるが、この間気温は大きく変化する。したがって個々の澱粉粒にはこれらの環境温度変化の影響⁴⁹⁾が付加され、その性質を複雑化していると考えられる。

本章では上記の諸点を考慮の上まず甘藷塊根を生育の時期別に収穫し、その平均的な大きさの塊根の内部組織のみから澱粉をとり、さらにそれらを粒度別に分級する等の各操作を経ておのおの成長段階および成長時の環境の異なる澱粉粒を調製した。そしてこれらの試料につき物理的、化学的な諸性質をしらべ甘藷澱粉粒の成長に伴う物性の変化および内部脂肪酸の変化を検討した。

6-2 甘藷の栽培および収穫

Table 13 に示すとおり、鹿児島県吹上町の圃場で栽培した甘藷塊根(農林2号, 1968年)を、環境温度の影響を区別するため約50日間隔で3回にわけて収穫した。また栽培の途中で全莖葉を除去したものおよび盛夏時に定植したものを参考試料とした。

栽培日数の経過に伴う1株あたりの全塊根重量の増加を Fig. 22 に、また各収穫時における塊根の重量別個数を Fig. 23 に示した。

この年は定植時の5月中旬より7月上旬にかけ早魃の状態が続いたので、本試料甘藷は形態的に諸硬部が長く、1株あたりの塊根着生数が少なかった⁹⁰⁾。順当な気象条件となった後7月12日に定植した参考2では、気温の高いこともあるが同じ55日目の塊根数および総重量とも初期の約2倍を示した。甘藷塊根の分化は植付後20日ごろより開始され、塊根数は比較的早期に決定されるといわれている⁹⁰⁾。Fig. 23の結果でも、塊根数は55日目の初期収穫時にはほぼ決定されており、それ以後の収穫量の増加は各塊根の肥大によるものである。またこのことは、前章で検討した同

Table 13 Planting and harvest of the sweet potato.

Growth stage	Early	Middle	Latter	Ref. 1	Ref. 2
Date of planting	V-18	V-18	V-18	V-18	VII-12
Date of harvest	VII-12	VIII-31	X-28	X-28	IX-5
Growth period (day)	55	105	163	163	55
Number of harvested plant	820	156	104	107	216

(1968)

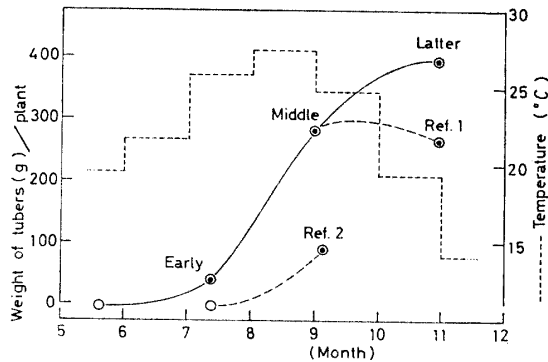


Fig. 22 Growth curves of the sweet potato tubers.

○: Planting, ⊙: Harvest

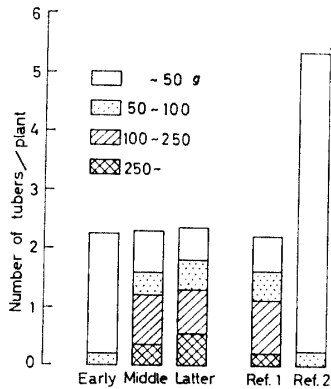


Fig. 23 Distribution of number and weight of tubers harvested on each growth stage of sweet potato.

一収穫時における大小の塊根が、成熟度の相違ではなく肥大速度の相違に由来することを立証している。

甘藷は通常9日以降は地上部の発育が止り、その後急速に塊根が肥大するとされている^{80,91)}が、本実験の場合は9月から10月にかけての肥大曲線がやや緩やかであった。これは9月上旬のナカジロシタバ(イモヨトウ)の発生に引き続き、9月下旬の台風(16号)に伴う塩害により葉の大半が損傷を受けたことに起因する。9月4日に全莖葉を切除した参考1において、収穫時の塊根重量が切除時よりも低下していることは、葉の損傷が著しく塊根の肥大を阻害することを証明している。以上述べたように、本試料甘藷の生育経過は平年に比較しやや異常であったが、この年には

鹿児島県下のほぼ全域にわたり同様の傾向があった⁹²⁾。

6-3 試料澱粉の調製方法

上述のように3回にわけて収穫した甘藷塊根のうちから、各収穫時ごとにその平均に近い重量の塊根を約10kgずつ選んだ。これを前章の検討結果にもとづき、形成層部をも含め厚く剥皮してそれぞれの内部組織のみから常法により澱粉粒を分離した。各収穫時ごとの澱粉の収率および平均粒径はTable 14のとおりであった。

また光走査式粒度分布計(日立PSA-2)により求めた粒度分布をFig. 24に示す。粒度分布は、1cmのガラスセル中で澱粉の水懸濁液を攪拌し、1.5分後に液面から深さ6cmまでの濃度分布を測定した値を粒度に換算した。なお澱粉の比重はピクノメーターによる測定値 $d = 1.50$ を用いた。Fig. 24から明らかのように、肥大初期の澱粉粒は小形でその分布の幅もせまいが、塊根の肥大に伴い漸次大きい粒の割合が増加し粒度分布の幅が広がっている。中期および後期の澱粉粒のうち、粒度の大きい部分は肥大初期に生成した粒が成長したものと考えられ、より小さい粒ほどその後形成された若い粒であろう。したがってこれら成長段階の異なる粒を分別するため、中期および後期の澱粉をそれぞれ水に再懸濁し、傾瀉法をくり返すことにより数種の異なる大きさの粒群に分けた。そしてこれらの粒度分布値をもとに、最も小さい粒(小

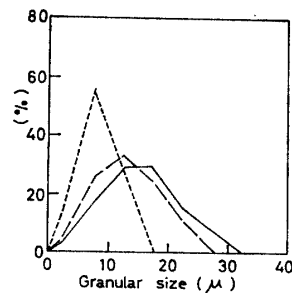


Fig. 24 Size distribution of starch granules from inner tissue of tubers harvested on each growth stage of sweet potato.

---- Early, — Middle, — Latter

Table 14 Yield and average size of starch granules from inner tissue of tubers harvested on each growth stage of sweet potato.

Growth stage	Early	Middle	Latter
Av. wt. of tuber (g)	23.5	156.0	264.0
Yield of starch (%)	13.7	19.5	18.5
Av. size of starch granules (μ)	9.0	10.7	15.4

Table 15 Average size of the starch granules classified according to their size and growth stage of sweet potato tubers yielded them.

Growth stage	Early	Middle			Latter		
Class		Small	Middle	Large	Small	Middle	Large
Symbols	E	M-S	M-M	M-L	L-S	L-M	L-L
Av. size of starch granules (μ)	7.8	6.0	12.8	17.3	6.8	14.4	21.9

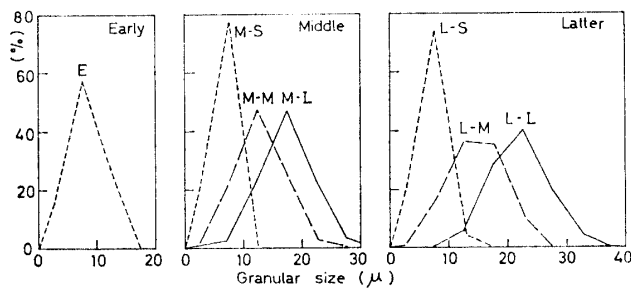


Fig. 25 Size distribution of the classified starch granules.

----- Small, --- Middle, — Large

粒), 原試料の平均値に近い粒(中粒), および最も大きい粒(大粒)の3種ずつを試料として選んだ。その平均粒径は Table 15, 粒度分布は Fig. 25 のとおりである。

6-4 澱粉の物性

(1) 粘度

上記7種類の分級澱粉のアミログラムを Fig. 26 に示した。中期, 後期とも粒の大きいほど糊化開始温度は低い。しかし粒の大きさより収穫時の間での違いが大きい。すなわち初期の粒は最も糊化開始温度が低く, 中期は全般的に高くなり, 後期には再び低くなっている。澱粉粒はその環境の影響を伴いつつ成長するものと考えられる^{49,81~83)}ので, これら収穫時による違いはそれぞれの塊根が経た環境の相違に由来するものであろう。中期の粒が初期や後期のものに比較しやや糊化しにくいことは, これらが強固な粒構造を持つことを示唆する。これは明らかに高地温下で成長したためであろう⁸³⁾。さらにこのような環境温度の影響が, 粒の大きさを問わずどの粒にも及んでいることは, すべての粒がそれぞれの収穫時まで成長を続けていたことを裏付けている。

(2) 結晶図形

X線回折図は Fig. 27 のとおりで, アミログラムと同じく各粒の成長時における環境温度の影響^{49,81~83)}があらわれている。すなわち高温期を経た直後の澱粉

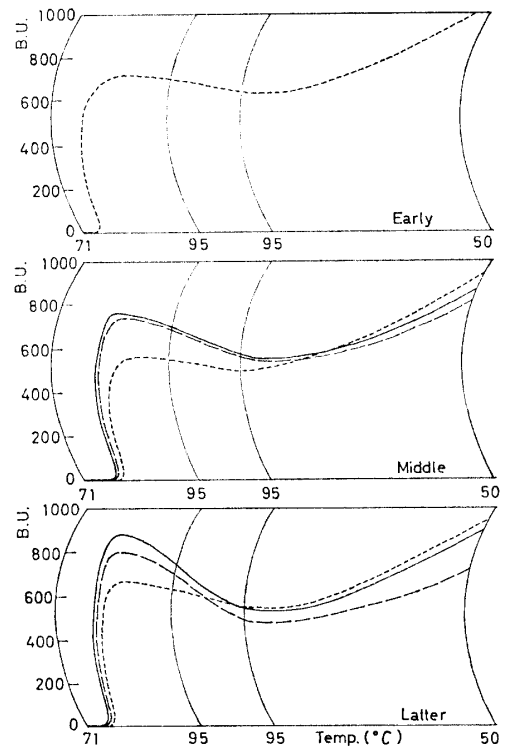


Fig. 26 Amylograms of the classified starch granules.

----- Small, --- Middle, — Large

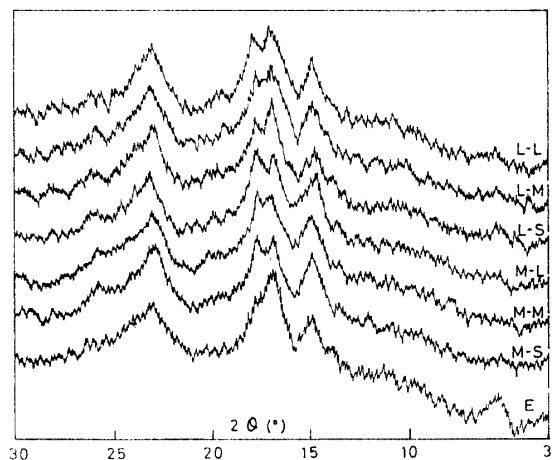


Fig. 27 X-ray diffractograms of classified starch granules.

Symbols: refer to Table 15 (e.g. L-L: Later - Large)

である中期の粒はいずれももっともA型に近く、成長時の温度が比較的低い初期および後期の粒はこれに比較すればややB型寄りになっている。とくにいずれの場合も小粒にその特徴がよくあらわれている。これは小粒が収穫時に近い過去に生成された若い粒であるため、収穫直前の温度の影響を最も強く表現しているであろう。したがってもしこの小粒区分に、成長の遅れた古い小粒澱粉が混在しているとしても、このような特徴を失わしめない程度の少量であるといえる。

一方大粒が小粒ほどの鮮明な特徴を持たないことは、前者がそれぞれさらに遡った時期にすでに存在していたため、異なった環境の影響を部分的にとりこんでいることを示唆する。同時にこのことは、大粒と小粒の違いがたんに成長速度のみに由来するものではないことを裏付けている。

(3) アルカリに対する抵抗性

澱粉のアミロース含量の測定方法としてヨード呈色法が最も広く用いられている。本論文でも第3章において、倉沢ら⁸⁴⁾の方法に準じた水酸化ナトリウム溶液による溶解方法を用いヨード呈色値を測定した。この溶解方法は、市販甘藷澱粉(鹿児島県, 1967年)による予備実験で最も高い呈色値を与えたことから採用したものである。しかしアルカリを用いて澱粉を加熱溶解する場合、澱粉の溶解と同時にある程度の低分子化を起す恐れのあることが指摘されている^{93,94)}。そこで本項では、アルカリ溶解条件の再検討をかね、本試料澱粉のアルカリに対する抵抗性を比較した。

まずつぎの3通りの条件でアルカリ溶解を行ない、これらの条件がヨード呈色値に及ぼす影響をしらべた。すなわち(I)各試料澱粉 100 mg を 0.5 規定水酸化ナトリウム溶液 10 ml 中に投入し、攪拌しつつ室温に1夜おいた。この処理ではいずれもまだ混濁があり、溶解が不十分であることを示唆した。(II) I をさらに 80°C の湯浴中に浸し 10 分間攪拌した。この処理は第3章で使用した溶解条件であり、いずれもほぼ透明である。(III) II における加熱条件をさらに強め、85°C、20 分間とした。以上の3通りの溶解方法により得た糊液につきヨード呈色値を測定した結果は Fig. 28 のとおりであった。

I は肉眼的にも分散不十分である。したがって I よりも II の方がどの粒についてもヨード呈色値が高いのは、加熱することにより溶解分散がより進んだためであろう。しかし II よりもさらに強い加熱条件である III では、いずれも逆にヨード呈色値は低下した。粒別にみるととくに I および II において最も高い値を示した

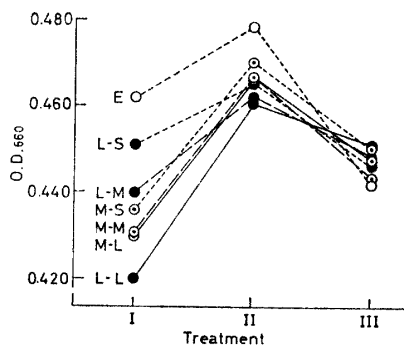


Fig. 28 Effects of thermal condition for dissolving the classified starch granules on iodine coloration of them.

The sample solutions in 0.5N NaOH were treated as follows; I: Non heating, II: 80°C, 10 min, III: 85°C, 20 min
Harvest time; ○: Early, ⊙: Middle, ●: Later
Class of granular size: ---- Small, — Middle, — Large

初期の粒が、III においては低下率が大きい最低になっている。また逆に I および II で最も値が低かった後期の大粒が、III では最も高く、その他の粒はすべてこの両者の中間に位置する。このような III における値の低下は、澱粉粒の急速な溶解分散に伴うアミロースの低分子化によるものであろう。これを確認するため、最も低下の著しい初期の粒と、最も低下の少ない後期の大粒につきヨード呈色スペクトルを測定した。すなわちヨード呈色液の 1 cm セルにおける吸光度を自記分光光度計(日立 EPS-3T)で記録した。

その結果は Fig. 29 のとおりで、初期粒の処理 I および II における λ_{max} は比較的長波長側にあるが、処理 III により著しく短波長側に移動している。一方後

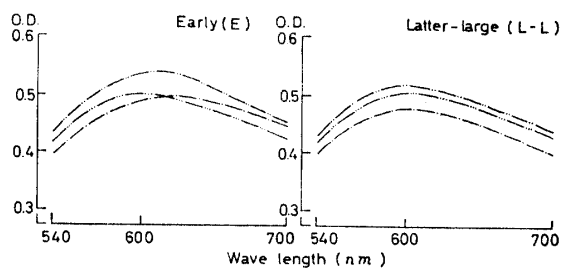


Fig. 29 Effects of thermal condition for dissolving the classified granules on iodine coloration spectrum of them.

The sample solutions in N NaOH were treated as follows:
— Non heating, — 80°C, 10min, — 85°C, 20 min

期大粒の λ_{max} はもともと比較的短波長側にあり、処理によるその変動はほとんどない。これらの結果は、初期粒がより長鎖のアミロース分子を有することおよびとくに処理Ⅲにより低分子化されやすいことを示し⁹⁵⁾、また同時に処理Ⅱにおいてもすでに低分子化を起している可能性を示唆する。

6-5 アミロース

(1) 溶解方法の設定

上記のようにアルカリを用いて澱粉粒を溶解することは、溶解分散と同時に低分子化を伴う恐れがある。したがってアミロースを正確に定量するためには、その低分子化を伴わない溶媒あるいは溶解方法の使用が望まれる。澱粉の溶媒としてジメチルスルホキシド (DMSO) が優れていることを富田ら^{93,94)}が報告している。しかしこれを試験したところ、Fig. 30 に示すように澱粉とヨードとの結合に対し阻害作用があった。すなわち甘藷澱粉より Gilbert⁹⁶⁾の方法でアミロースとアミロペクチンを分離し、これらを再びほぼもとの割合に混合した。この混合物 100 mg を 100 ml の温水に溶解分散させ、その 2 ml ずつを試験管にとり DMSO を終濃度 (50 ml における) 0.2~2.0% となるよう加えた。DMSO 添加直後に水で 50 ml に定容し、0.2% ヨード溶液 (ヨウ化カリウム 2% 含有) により呈色させたもの (○) はほとんど阻害作用はみられないが、DMSO 添加後 1 夜放置し水で定容したもの (△) は、DMSO の添加量に応じヨード呈色値が減少している。しかし DMSO 添加後 1 夜おいたものでも、これを水で定容したのちさらに 1 夜放置し呈色させる (×) と、その阻害作用は消失した。したがって時間の経過とともに、一度吸着された DMSO が水で置換されるものと思われる。これらの結果は、富田ら⁹⁴⁾も述べているように、DMSO が高濃度の場合澱粉分子が DMSO を吸着するが、水が多いと DMSO は吸着されず水の方が吸着されることを示唆する。DMSO と澱粉分子の結合は核磁気共鳴でも証明されており⁹⁷⁾、ヨードと澱粉の結合に対し拮抗するものであろう。

Fig. 30 の結果から、DMSO で澱粉を溶解したのちその濃度が 0.5% 以下になるよう水で希釈すれば阻害はないこと、および希釈後の DMSO 濃度が 2% 程度であっても、これを 1 夜放置すれば阻害はなくなることがわかる。そこで富田ら⁹³⁾の方法を一部改変し以下の溶解方法を設定した。すなわち澱粉 100 mg を試験管にとり、サーモミキサー (TM 105) で振盪しつつ DMSO 5 ml を加える。これを 70°C の湯浴中

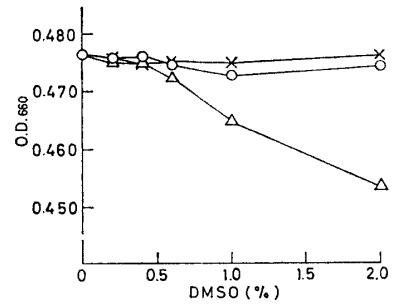


Fig. 30 Inhibition of iodine coloration by DMSO.

Prior to addition of iodine, starch granules were dissolved in DMSO and then treated as follows:

- : filled up with water
- △: allowed to stand overnight before filling up with water
- ×: allowed to stand overnight before filling up with water and adding iodine, respectively

に浸し、最初 5 分間振盪したのち 3 時間保つ。さらに 35°C の恒温器中に 1 夜放置して十分に分散させた後水で 100 ml に定容し澱粉糊液とした。

(2) ヨード呈色値および電流測定値

各試料澱粉を前項で述べた方法で溶解し、それぞれのヨード呈色値を求めた結果を Fig. 31 に示した。また同一糊液につき、いわゆる死止終点法 (dead-stop 法)⁹⁸⁾で電流測定値を求めた。すなわち 10 mg の澱粉を含む糊液 10 ml に水 36 ml を加え 1 夜放置後 25°C の恒温槽中に浸したトールピーカーに移し、2.5 規定塩酸および 1.0 規定ヨウ化カリウム溶液 2 ml を加え全量を 50 ml とする。これに 15 mV の電圧をかけた 2 本の白金電極を浸し、電磁攪拌しつつ 0.005

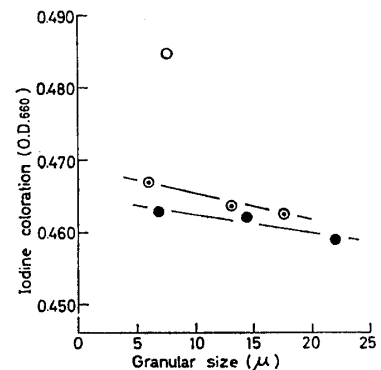


Fig. 31 Change in iodine coloration value of the starch granules differing in their size and growth stage of tuber yielded them.

○: Early, ⊙: Middle, ●: Latter

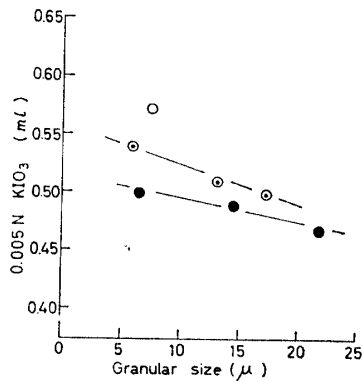


Fig. 32 Changes in KIO_3 titration value of the starch granules differing in their size and growth stage of tuber yielded them.

○: Early, ◐: Middle, ●: Latter

規定のヨウ素酸カリウム溶液で滴定し、発生電流値の変化をポーラログラフ（柳本 PB-4）で記録した。その結果を Fig. 32 に示した。

Fig. 31 および Fig. 32 とも、同じ大きさの粒では収穫期の早いものほど、また同一収穫時のものでは小さい粒ほどそれぞれ高い値を示している。しかし初期の粒と他の粒との差は測定法により大きく相違した。すなわち初期の粒は、アミロースとヨードとの結合量をあらわす電流滴定値（Fig. 32）より、その色の強度をあらわすヨード呈色値（Fig. 31）において他の粒との差が大きい。この現象はヨード呈色スペクトルの λ_{max} が長波長側にあった Fig. 29 の結果と同様に、初期の粒のアミロースが長い平均鎖長をもつことを示唆する。

（3）鎖長分布

前項の結果に関連しアミロースの鎖長分布を測定するため、各試料澱粉よりアミロースを抽出し、セファロース 2 B によるゲル濾過クロマトグラフィーを行なった。実験の操作は佐藤ら^{99,100} および滝¹⁰¹ の方法を参考とし、つぎのように行なった。すなわち澱粉 100 mg を 50 ml 容の三角フラスコに秤取し、水 25 ml および 0.4 規定水酸化ナトリウム溶液 25 ml を加える。これを室温下に 4 時間電磁攪拌（約 150 rpm）してアミロースを溶出させ、希塩酸で中和後直ちに 3000 rpm で 15 分間遠心分離し上澄液をとった。上澄液の 1 ml をセファロース 2 B（ファルマシア社）カラム（16 mmφ×400 mm）上に添加し、0.05 モルリットル酸緩衝液（pH 6.9）により毎時 10 ml の速度で溶出しその 5 ml ずつを分取した。検出は各フラクションに 0.2% ヨード溶液（ヨウ化カリウム 2% 含有）を 0.2

ml ずつ加えて呈色させ、約 1 時間後にヨード呈色値測定と同じ条件で吸光度を求めた。

結果のうち、初期粒を除く他の試料はほとんど同様の溶出曲線を示した。したがってこれらのうちから、後述（Fig. 36）するように初期粒の成長延長線上に位置すると思われる中期大粒および後期大粒の結果のみを選び Fig. 33 に示した。

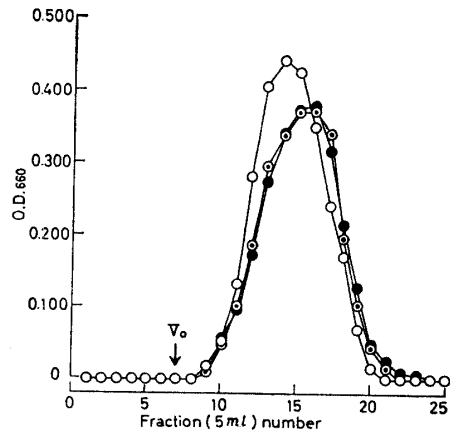


Fig. 33 Sepharose-2B column chromatograms of amylose from some classified starch granules.

○: Early (E), ◐: Middle-Large (M-L), ●: Latter-Large (L-L)

佐藤ら⁹⁹ は上記のアミロース抽出法につき種々の澱粉でアミロースがほぼ定量的に抽出されたと報告している。しかし前述のように本実験試料の澱粉粒はそれぞれアルカリに対する抵抗性がかなり異なっている。したがって水酸化ナトリウム溶液を用いた本抽出法でそれぞれのアミロースが充分抽出されたか、また低分子化を伴っていないかなどの点で多少の疑問がある。しかし Fig. 33 の結果は、初期粒のアミロースが最も低分子化の危険性をもっているにもかかわらず、ゲル濾過クロマトグラフィーにおいて他の 2 者よりも若干長い平均鎖長であることを示しており、ヨード呈色スペクトル（Fig. 29）およびヨード呈色値（Fig. 31）などの結果を裏付けている。したがって甘藷澱粉に関しては、とくにその成長の初期にアミロース含量が多く、その平均鎖長も若干長いものと結論される。

6-6 内部脂肪酸

つぎに内部脂肪酸の含量を測定し、澱粉の粒径との関係を Fig. 34 に示した。この関係図は先に示したアミロースと粒径との関係図（Fig. 31 および Fig. 32）に近似しており、第 3 章でも指摘したように脂肪

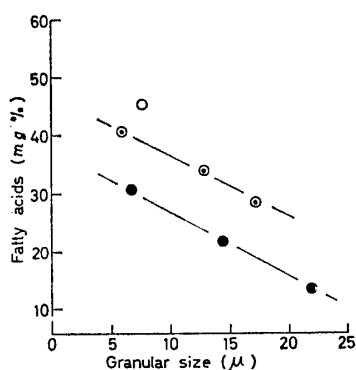


Fig. 34 Changes in fatty acid contents of the starch granules differing in their size and growth stage of tuber yielded them.

○: Early, ⊙: Middle, ●: Latter

酸含量とアミロース含量が高い相関性をもつことを裏付けている。すなわち脂肪酸含量とヨード呈色値との相関係数は $r = 0.827$, 電流滴定値とのそれは $r = 0.943$ であり, 電流滴定値の方がより相関性が高い。したがって脂肪酸に関してもアミロースと同様に同じ大きさの粒では収穫時期の早いほど, また同一収穫時のなかでは小さい粒ほど含量が多い。

さらに各澱粉粒の収穫時ならびに平均粒径と脂肪酸の組成との関係は Fig. 35 のとおりである。この図は, 収穫時期の早いほどあるいは小さい粒ほど脂肪酸

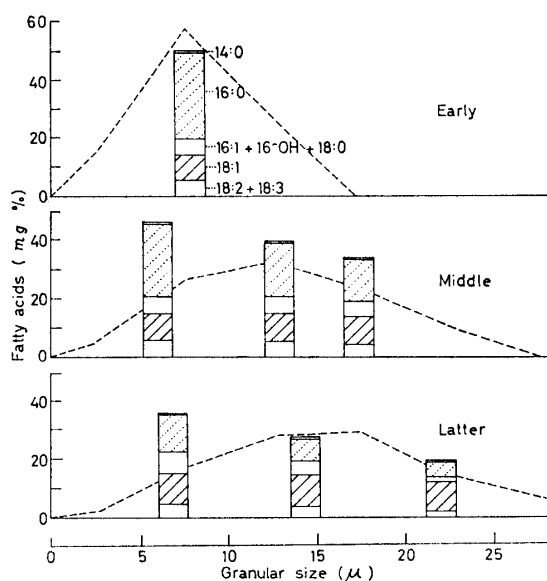


Fig. 35 Changes in fatty acid composition of starch granules differing in their size and growth stage of tuber yielded them.

Symbols: refer to Table 15
----- Size distribution

含量の多い結果 (Fig. 34) が, 本質的にはパルミチン酸量の違いに基づくことを明らかにしている。一方オレイン酸はどの粒にもほぼ一定の割合に含まれている。

6-7 考察

X線回折図 (Fig. 27) によると, 甘藷塊根の内部組織の澱粉粒のうち, とくに小粒澱粉にその塊根の収穫時期に近い過去の環境温度の影響が最も強くあらわれていた。このことはこれらの小粒澱粉が, 生成された直後の若い粒であることを裏付けている。さらに各収穫時において大きい粒ほど環境温度の影響が弱いことは, これがそれ以前の収穫時にもすでに存在していたことを示唆する。これらのことから, 初期収穫時に存在する粒は塊根の肥大に伴って成長し, 後期にはその最も大きい区分の粒になっていると考えられる。そしてその間, 成長しないままの粒や途中で消滅する粒あるいはごく短期間に大きくなる粒などの特殊な澱粉粒は, もし混在するとしても少くとも本実験試料として澱粉では考慮外においてさしつかえない程度の少量であろう。また収穫時期の異なる同一大の澱粉粒は, 成長の度合は同じであってもその経過した環境が異なる関係にあるとみなされる。

一般に澱粉粒の成長はその分子が粒表面へ層状をなして積み重なって行くものと考えられている^{65,66)}。この考えにヨード呈色値あるいは内部脂肪酸含量の測定結果を組みこむと, Fig. 36 のような模式図が得られる。すなわち初期に存在する若い粒はアミロースや脂肪酸 (とくにパルミチン酸) を多く含んでいる。そしてこれが塊根の肥大とともに層状をなして成長する際, その外層ほどアミロースや脂肪酸含量は減少しこのため全体としての含量も漸減する。このように澱粉

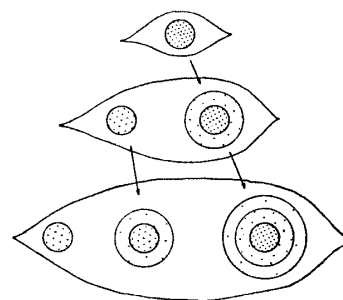


Fig. 36 Proposed diagram of the development of starch granules in sweet potato tuber.

Quantities of fatty acids and amylose are represented by black points

粒は成分的にあるいは物性的にも異なった層の積み重ねからできた不均質なものであろう。

澱粉粒の成長に伴うアミロースの変化に関しては、これまで数多くの研究がなされている。そして小麦^{102,103)}、大麦¹⁰⁴⁾、玉蜀黍^{105~107)}、そらまめ¹⁰⁸⁾、えんどう^{109,110)}、馬鈴薯¹¹¹⁾ などについてはいずれも澱粉粒の成長に伴いアミロース含量が増加すると報告されている。しかし米については増加するとの報告^{112,113)}以外にある程度まで増加したのち一定値を保つ¹¹⁴⁾、あるいはむしろ減少する¹¹⁵⁾ との報告もある。しかしこれらの報告のなかには必ずしも正確な成長段階の澱粉粒を対象としていないものもある。甘藷澱粉については、鈴木ら¹¹⁶⁾ は農林1号および沖繩100号の2品種の甘藷を経時的に収穫してその澱粉のヨード呈色値を測定し、初期のヨード呈色値が著しく高いことを報告している。またその後の実験⁸⁰⁾においても、農林1号では9月以降にはそのヨード呈色値はむしろ高くなったが、沖繩100号については前回と同様初期に高く後期に低い結果を得ている。これらの実験は組織の部位や澱粉粒の大きさなどの要素が考慮されていないが、本実験で得られた結論すなわち甘藷澱粉では粒の成長に伴いアミロース含量が減少するとの見解を支持する。このように甘藷での結果は他の多くの植物について報告されている結果とは逆であった。その原因については後に考察する。

またアミロースの平均鎖長も成長初期の粒の方が長いとの結果を得たが、このこともすでに報告されているえんどう¹¹⁰⁾、馬鈴薯¹¹¹⁾、米¹¹⁵⁾などの結果に反している。しかし米についてはその重合度は変らないとの報告もあり¹¹²⁾、またそらまめについて川村ら¹⁰⁸⁾は未熟なものの方がアミロースの平均鎖長がわずかに長いことを報告している。この点に関しても個々の植物につき試料澱粉の調製方法や鎖長の測定方法などに遡って再検討する必要がある。

つぎにこのようなアミロース含量を左右する因子のひとつとして環境温度があげられている。すなわち高温ほどアミロース含量が減少することを米について鈴木ら^{117~119)}および Hizukuri⁴⁹⁾が、またハイアミロースコーンについて Zuber ら¹²⁰⁾が報告している。しかし Hizukuri⁴⁹⁾はまた馬鈴薯と大豆の場合には環境温度は澱粉のヨード結合量とは無関係であるとの結果も得ている。本章で検討したように、甘藷の場合も環境温度とヨード呈色値との間には相関的な関係は見いだせなかった。すなわち甘藷の場合には一般に若い粒ほどヨード呈色値が高く、なかでもとくに初期の粒

が著しく高かった。この初期は丁度植物体全体の発育伸長が最も盛んな時期に相当している¹²¹⁾。また甘藷の苗を盛夏時に定植した場合(参考2)はさらにその地上部の伸長速度が速く、塊根の内部組織から分離した澱粉粒のヨード呈色値も0.520と高い値を示した。二国ら⁶⁵⁾は植物体の伸長の著しい時期は澱粉の蓄積と消費が交互に行なわれ、その際アミロースよりもアミロペクチンの方が消化されやすいため、その澱粉がアミロースに富んだものになるであろうと述べている。また桐淵ら¹²²⁾も大麦が発芽する際にはその胚乳澱粉の青価(ヨード呈色値)が増し、ヨード呈色スペクトルの λ_{max} も長波長側に移行することを報告している。これらのことから、甘藷の場合は植物体の発育伸長の速度のような生理的な要素がアミロース含量を大きく左右しているように思われる。すなわち甘藷澱粉が他の多くの植物澱粉についての報告結果とは逆に、成長の初期にアミロースを多く含んでいるのは、他の多くの植物ではおおむね植物体の伸長が緩慢になってから澱粉の蓄積が開始されるのに対し、甘藷の場合は植物体の伸長が最も盛んなときに澱粉の蓄積も同時に始まっていることに由来するのではなからうか。この点の解明は今後に残された課題のひとつであろう。

一方澱粉粒の成長に伴う内部脂肪酸の変化に関しては、これまでまったく研究例はない。本章においてとくにパルミチン酸の変化がアミロースのそれと相関的であり、初期の若い粒ほど両者が多く含まれていることが明らかにされた。第3章および第4章における検討で、パルミチン酸が最優先的にまた強固にアミロースに包含されることが指摘されたが、もし初期の若い澱粉粒が上記のように蓄積と消費のくり返しの結果アミロースに富んだものとなっているのであれば、これがパルミチン酸に富むことも必然的であろう。しかしながら同一収穫時においても常に小さい澱粉粒ほどアミロースとパルミチン酸に富むことは、澱粉粒の形成初期にこの両成分が重要な意味をもつことを示唆する。これに関しては次章でさらに検討する。

また一方オレイン酸は各成長段階の粒にほぼ一定の割合で含まれていた。これは澱粉粒の成長に伴い他の脂肪酸のとりこみ量がいずれも漸減するのに対し、オレイン酸のみが澱粉粒の成長度に比例してとりこまれつづけることを意味する。

第7章 甘藷幼塊根中の微粒澱粉

7-1 まえがき

前章では甘藷澱粉粒の成長に伴う内部脂肪酸の変化につき検討した。その際若い澱粉粒ほどアミロースとパルミチン酸に富む傾向が見いだされたが、これは平均粒径が 6μ 程度以上の粒に関する結果であった。そこで本章ではさらに小さい粒に関しこの傾向の有無を確かめた。すなわち前章の初期収穫時よりさらに早い時期に甘藷塊根を収穫し、これから微小澱粉粒を分離し、その内部脂肪酸を中心に諸性質をしらべた。

7-2 甘藷の栽培および澱粉の調製

甘藷は鹿児島県吹上町の圃場で栽培した農林2号(1971年)で、6月10日に定植し40日目の7月20日に収穫した。全塊根のなかからまず最大直径部が1cm未満の細塊根(平均5.5g)を選別し、全組織を約5倍量の水とともに磨砕した。磨砕物は 5°C の冷室に1夜放置し沈降した澱粉をとり、これを再び5倍量の水に懸濁して冷室に放置し沈降させる操作をくり返し精製澱粉(A)を得た。さらに各操作毎の上層液より連続遠心分離機(久保田KCF-62)により沈降物を回収し、水洗および食塩-トルエン処理¹²³⁾をくり返し微粒澱粉(a)を得た。

上記の細塊根はほとんどが皮層部組織よりなっている。第5章では皮層部澱粉が特異的な性質を持つことを明らかにした。しかし同時に小塊根の例から類推すると、このような幼塊根では皮層部の澱粉も内部の澱

粉もほとんどその性質は変わらないであろうと思われる。これらの点を確かめるため、残りの塊根のうちから比較的大形のもの(平均33.4g)を選別して剥皮し、内部組織から同様に沈降性の澱粉粒(B)と浮遊性の微粒澱粉(b)を分離した。

さらにこれら幼塊根の澱粉の対照に、成熟塊根の澱粉として同地方で製造された市販甘藷澱粉(鹿児島県, 1967年)を用いた。以上を要約しTable 16に示した。なお以下の図表にはTable 16中の符号を使用した。

7-3 澱粉粒の性質

(1) 顕微鏡観察および一般分析値

Fig. 37に顕微鏡写真図を示した。定植後40日目の幼塊根の澱粉粒はいずれも粒径 10μ 以下で、平均5.5g塊根の全組織からの澱粉(a, A)と、平均33.4g塊根の内部組織からの澱粉(b, B)はほとんど等しい。また微粒区分(a, b)には、粒径 1μ 程度のきわめて微小な澱粉粒が回収されているが、従来甘藷澱粉のこのような微小粒に関する検討例はない。

これら試料澱粉の一般分析値はTable 17のとおりであった。このうち濁度は、ヨード呈色値測定用の澱粉糊液をそのまま分光光度計(日立EPS-3T)で測定した1cmセル、600nmにおける吸光度である。幼塊根の微粒澱粉は蛋白質含量および濁度が高く、精製がやや不十分であったことを示している。

(2) ヨード呈色スペクトル

ヨード呈色スペクトルをFig. 38に示した。幼塊

Table 16 Preparatidn of starch granules from immature tubers of sweet potato.

Harvest time	Av. wt. of tubers	Granules	Yield (%)	Symbol
Immature (40th day after planting)	5.5g (Whole tubers)	Suspensible Sedimentary	0.1 8.1	a A
	33.4g (Peeld tubers)	Suspensible Sedimentary	0.2 13.7	b B
Mature	(In commerce)	Ordinary	—	C

Table 17 Analysis of starch granules from immature tubers.

Starch sample	Av. size (μ)	Moisture (%)	Protein N \times 6.25 (%)	Turbidity (O.D. 600)
a	1.7	13.6	0.96	0.628
A	4.7	13.5	0.32	0.247
b	1.8	13.6	1.02	0.679
B	4.7	14.2	0.28	0.168
C	12.2	14.6	0.12	0.072

Symbols: refer to Table 16

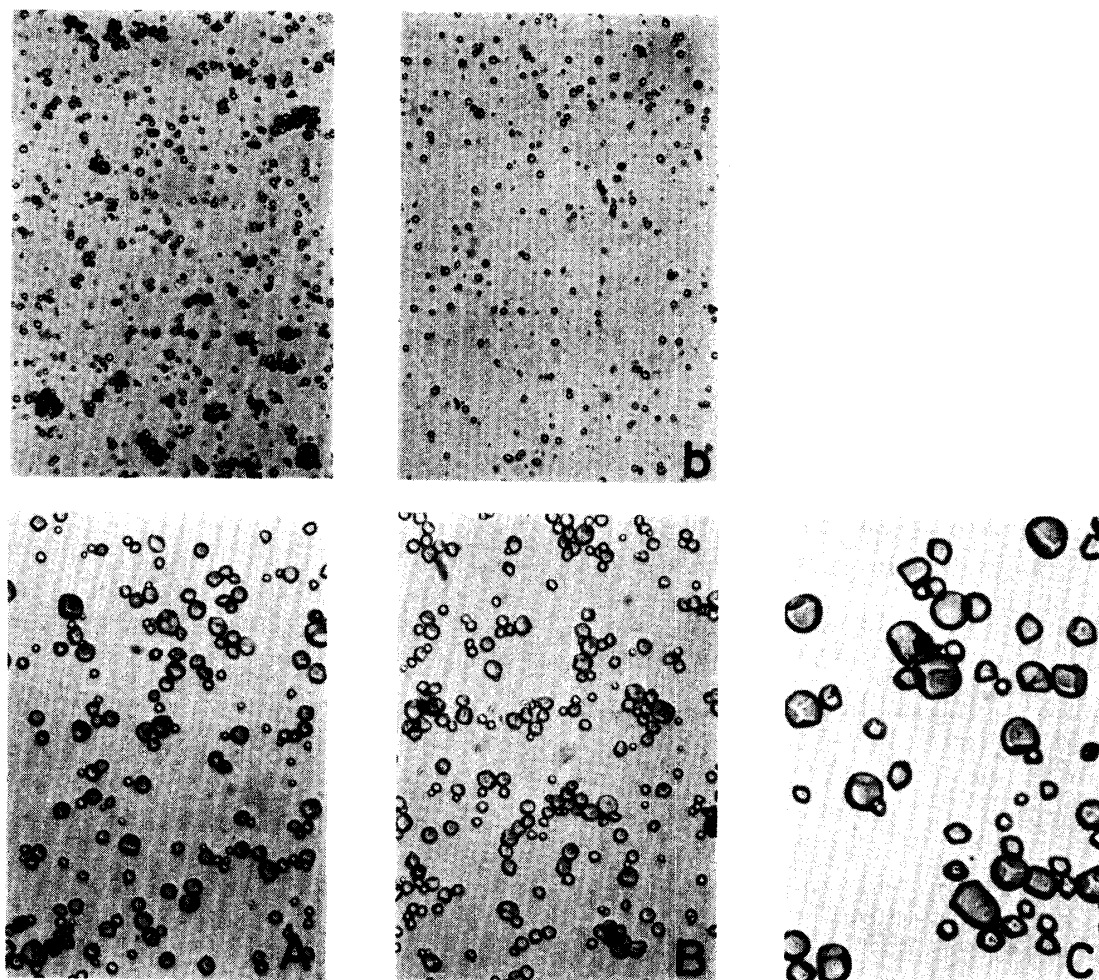


Fig. 37 Photomicrographs of starch granules from immature tubers.
Symbols: refer to Table 16

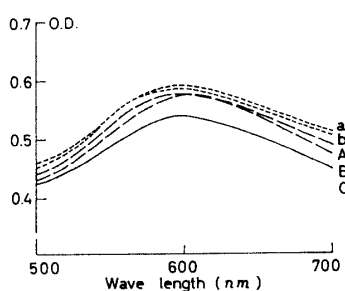


Fig. 38 Iodine coloration spectra of starch granules from immature tubers.
Symbols: refer to Table 16

根澱粉のスペクトルはいずれも市販澱粉に比較し上位にあり、とくに微粒澱粉がアミロースに富むことが示唆される。また 5.5 g 塊根全組織の澱粉 (a, A) は、33.4 g 塊根の内部組織澱粉 (b, B) とそれぞれ粒径はほぼ等しいにもかかわらず、 λ_{max} がより長波長側にあり、680 nm における吸光度も高い。このこ

とは第4章で述べた皮層部澱粉の性質に一致する。したがって皮層部と内部の澱粉粒の性質は生成頭初から概に多少相違しているのであろう。

(3) 結晶図形

Fig. 39 に X線回折図を示す。市販澱粉と同じく、幼塊根の澱粉粒はいずれも比較的 A型に近い回折図を有し、形成時がすでにかなりの高地温下であったことを示唆する。また微粒澱粉 (a, b) の回折強度は普通粒 (A, B) に比較しやや弱い。これは不純物の影響もあると思われるが、結晶化度が低いことを示唆する。

(4) 内部脂肪酸

内部脂肪酸のうち第3章で対象とした主要な6種の脂肪酸の合計量を Table 18 に示した。市販澱粉に比較し幼塊根の澱粉はすべて内部脂肪酸が多く、とくに微粒澱粉では市販澱粉の5~6倍にも達している。

脂肪酸組成は Fig. 40 のとおりであった。各澱粉とも不飽和脂肪酸の含量には大きい相違はない。しか

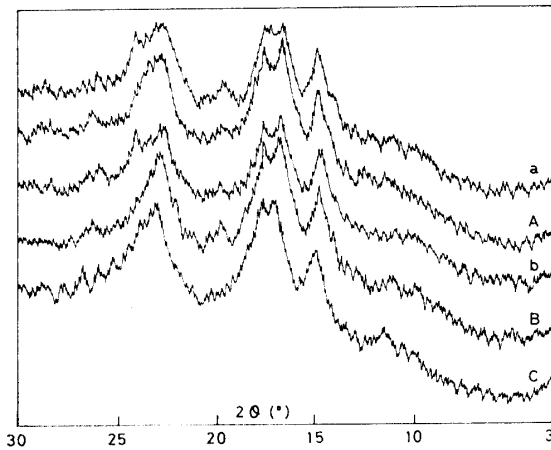


Fig. 39 X-ray diffractograms of starch granules from immature tubers.

Symbols: refer to Table 16

Table 18 Contents of embraced fatty acids of starch granules from immature tubers.

Starch sample	mg %
a	173.0
A	60.0
b	213.4
B	57.9
C	36.0

Symbols: refer to Table 16

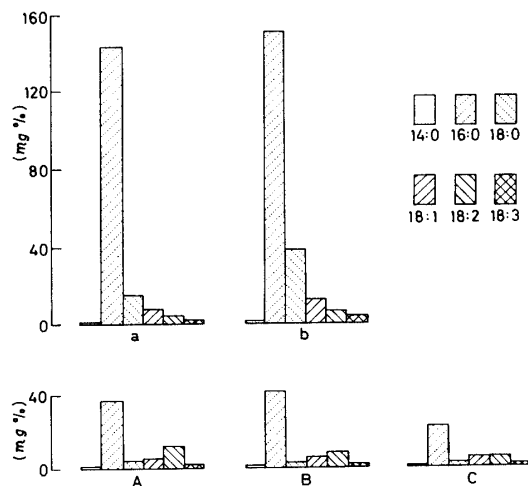


Fig. 40 Fatty acid compositions of starch granules from immature tubers.

Symbols: refer to Table 16

し飽和脂肪酸 とくにパルミチン酸の含量が著しく違い、微粒澱粉に含まれている多量の脂肪酸は大部分がパルミチン酸であった。この結果は前章で得た傾向に一致し、したがってこの傾向がさらに微小な粒にまで延長されることがわかった。なお本幼塊根の組織より

脂質を抽出しその脂肪酸組成を測定した結果は Fig. 5 (第3章) に示した成熟塊根の組成とほとんど同一であった。

7-4 考察

甘藷の細根が塊根化し始めるのは、定植後 20 日ほど経過したのちといわれている⁹⁰⁾。本試料甘藷は 40 日目に収穫したので、最も古い澱粉粒でも形成されて 20 日をこえず、普通粒の大部分は恐らく 10 日以内のものであろう。その間に約 10 μ 程度の大きさに達しているものもあるが、これは 2 μ 程度の微粒澱粉に比較すれば約 100 倍の体積である。これらのことは本実験で分離された微粒澱粉がきわめて若い粒であることを裏付ける。そしてその特徴はアミロース成分に富み、結晶化度はやや低く、多量のハルミチン酸を含有していた。このことは前章で見いだされた甘藷澱粉の成長にとまなう変化がさらに微小な粒にまで遡って適用されることを意味する。

したがってこの傾向をさらに澱粉粒の最初の出発点にまで延長しようとすれば、ほとんどアミロースとハルミチン酸の二成分に帰すことができる。すなわち最初に生成されたアミロース分子がハルミチン酸を包含しゲル化したものが澱粉粒の最初の核かもしれない。

第8章 総 括

本研究は、澱粉粒中に微量に含有されている脂質のうちとくにその大部分を占める遊離の脂肪酸(内部脂肪酸)を対象としたものである。すなわちこの脂肪酸が澱粉粒の成長に際し偶然にとりこまれたいわゆる不純物に過ぎないものか、またもしそうでなければこれがどのような役割を持っているかを追究することを目的に開始され、以下のように展開された。

まず市販甘藷澱粉を用い内部脂肪酸の抽出およびその定量法を確立したのち、産地を異にする市販澱粉および甘藷品種別の澱粉などの内部脂肪酸組成を比較した。その結果内部脂肪酸の多いものはリノール酸に富み、内部脂肪酸の少ないものはパルミチン酸の比率が高い傾向があることを見いだした(第2章)。

そしてこの傾向は異なった植物澱粉すなわち馬鈴薯、キャッサバ、甘藷、小麦、玉蜀黍、米などの市販澱粉の間でも存在した。またどの植物種においても澱粉中の脂肪酸組成はその植物の組織中の脂質の脂肪酸組成と関連性を持たなかった。一般に澱粉中の脂肪酸組成の方がパルミチン酸の比率が高く、とくに内部脂肪酸含量のきわめて少ない馬鈴薯澱粉ではパルミチン酸がその 70% 以上を占めていた。これらのことは、

澱粉粒により脂肪酸の選択的なとりこみが行なわれていることを示唆し、とくにパルミチン酸に関してはたんなる不純物ではないと思われた。

つぎに数種の脂肪酸標品をメタノールに溶解しあるいはそのナトリウム塩の水溶液を澱粉に接触させると、脂肪酸は内部脂肪酸として澱粉粒中にとりこまれた。この場合は澱粉の植物種別による差異はほとんどなかった。したがって各種植物澱粉により内部脂肪酸の含量やその組成が違ふことは、各澱粉粒の構造上の相違に由来するものではない。一方脂肪酸の種類によりとりこまれる比率は明らかに相違し、パルミチン酸が最も多くとりこまれた。また不飽和度の増加にともないとりこまれる量は急減した。この場合のとりこみは恐らくアミロースのらせんのなかに脂肪酸が包含されるのであろうが、分子量の小さい脂肪酸に対しては包含する力が弱く、また不飽和脂肪酸の場合は分子構造に由来する立体障害があるものと思われる。天然の状態では澱粉粒が成長する過程で脂肪酸が逐次とりこまれるものであるが、本実験ではすでに形成された粒に半ば強制的に脂肪酸をとこませたので、両者のとりこみ機作は違ふであろう。しかし脂肪酸の種類によりアミロースの包含性が相違することは、天然状態におけるとりこみでも影響しているに違いない(第3章)。

澱粉粒は均質な構造物ではなく部分によりアミロースとアミロペクチンの分布が違い、あるいは結晶部と非結晶部に区別される。また粒の中心部と周辺部の物性が異なることも知られている。このような澱粉粒内における脂肪酸の存在状態をみるため、澱粉粒を異なった3通りの方法で部分的に分解しそれにともなう脂肪酸の消長をしらべた。その結果澱粉粒を温水中にくり返し浸漬した場合はアミロースが優先的に溶出され、脂肪酸の大部分はこれにともない失われた。また多量の α -アミラーゼを作用させた場合は逆にアミロペクチンの方が結晶部も含め優先的に消化され、脂肪酸はほとんど残留した。この両結果は脂肪酸がアミロースのらせんに包含されていることを裏付けている。さらに澱粉を希塩酸に浸漬すると非結晶部から優先的に分解溶出が進み、結晶部が多く残留した。残留部はほとんどヨード呈色を示さない短鎖長の分子から構成されており、とくにこの場合は飽和脂肪酸のみ大部分が残った。しかし希塩酸浸漬以外のいずれの分解方法でも一般に不飽和脂肪酸の方が飽和脂肪酸より損失されやすい傾向があった。このことは不飽和脂肪酸を包含しているアミロース部分が、飽和脂肪酸を包含している部分より分解されやすいことを示唆する。あるいは

不飽和脂肪酸がアミロースに不完全に包含されているのか、また包含されず別の個所に結合していることも考えられる(第4章)。

以上のように澱粉粒と内部脂肪酸の相互関係についての基本的な知見を得たのち、内部脂肪酸と澱粉粒の成長との関連性を追求した。このためにはまず成長段階の異なった澱粉粒を分離し、これらの内部脂肪酸を比較する必要がある。試料としては栽培が容易で澱粉の分離しやすい甘藷を選んだが、これから成長段階の異なる澱粉粒を得る方法としてまず塊根を時期別に収穫することが考えられる。しかし甘藷塊根は常に新たな澱粉粒を生成蓄積しつつ肥大しているので、収穫時期の遅い塊根の澱粉がすべてより成長した粒ではない。すなわち1個の塊根のなかにはその肥大初期に形成された古い粒から、収穫直前に形成された新しい粒まで種々の成長段階の澱粉粒が混在している。

そこでまず1個の塊根中における澱粉粒の分布を検討し、含まれている澱粉粒の粒径と含量をもとに塊根組織を皮層部、形成層部および内部の3部位に区別した。このうち皮層部の澱粉は成長が遅くその性質も特異的であった。また形成層部の澱粉は常にその収穫時の直前に生成された若い粒とみなされたが、調整上皮層部や内部の澱粉粒の混入を防げない。これらに対し内部組織の澱粉は粒度分布の幅も広く、組織学上からみてもこの部分にすべての成長段階にある澱粉粒が混在していることは明らかである。したがってまず内部組織の澱粉粒を分離し、つぎにこれを粒度別に分級することにより各成長段階にある澱粉粒が分別できると考えられる。しかしながら、たとえば晩秋に収穫された塊根について考慮すれば、このなかの小さい澱粉粒は収穫時に近い時期に形成された若い粒であり、大きい粒は晩春ないし初夏のころ形成されたものが夏、秋と経過するにともない大きくなったものであろう。したがって大きい粒は長期間にわたり気温の変化その他の影響をうけているので、小粒と大粒の性質が違ふとしてもそれをすべて成長にともなう変化に帰することはできない。大粒の成長の跡をたどるにはやはり塊根をより早い時期に収穫する必要がある。

また甘藷塊根を実験材料として用いる場合、同一時に収穫した甘藷塊根にさまざまな大きさの違いがあることが常に問題になっている。しかしこれは成熟度の相違ではなく肥大速度が違ふ関係にあるものと理解された。すなわち澱粉についていえば、小塊根の澱粉粒は比較的小さいものが多いが、これは大塊根の粒よりも後に形成された若い粒ではなく、その成長速度が遅

れたものと考えられる。したがって本実験の目的にそう澱粉粒を得るには、塊根の大きさも十分に考慮する必要がある(第5章)。

以上の検討結果にもとずきつぎのような行程を経て試料澱粉を調製した。すなわち(i)甘藷は通常150日前後の栽培期間を経るのでこの間の気温の変化を考慮し、5月中旬に定植した甘藷を約50日間隔で3回(初期, 中期, 後期)にわけて収穫した。(ii)それぞれの収穫時ごとに全塊根の重量を測定しその平均に近い重量の塊根のみを選別した。(iii)これを一次形成層部をも含めて厚く剥皮し、内部組織のみから澱粉を分離した。(iv)さらに中期と後期の澱粉を粒度別に分級しそれぞれ小粒, 中粒, 大粒の3種の区分を選んだ。

以上のように調製したそれぞれ成長段階あるいは成長時の環境が異なる7種類の澱粉粒につき物理的, 化学的な諸性質をしらべ, また内部脂肪酸を分析してその関連性を検討した。その結果, これらの澱粉粒間における内部脂肪酸含量の違いは主としてそのなかのパルミチン酸量に由来し, またこれはアミロース含量と高い相関性があった。そして同一収穫時においては小さい粒ほど, 同一大の粒では収穫時の早いものほどそれぞれアミロースとパルミチン酸含量が多かった。これらの結果は澱粉粒が層状に不均一に成長することを裏付けるものであり, 甘藷澱粉粒の成長に関する模式図が得られた。また収穫時期の早い塊根の澱粉ほどアミロースとパルミチン酸に富むことは, これらが植物体の伸長速度のような生理的条件の影響を受けることを示唆した。すなわち初期の間は植物体全体の伸長速度が速いため澱粉の蓄積と消費のくり返しが盛んに行なわれ, その結果として澱粉粒中のアミロースとパルミチン酸の含量が多くなることが考えられる。一方オレイン酸はどの成長段階の粒にもほぼ一定の割合で含有されていた(第6章)。

つぎにこれらの試料澱粉で見られた傾向がさらに微小な粒にまで延長されるか否かを確かめるため, 定植後40日目の幼塊根を収穫しこれから平均粒径が1.7 μ 程度の微粒澱粉を分離した。分析の結果この微粒澱粉はアミロースに富み結晶化度はやや低く, きわめて多量のパルミチン酸を含有していた。これらの結果をもとに甘藷澱粉粒の成長をさらに遡って考えれば, その最初の出発物をアミロースとパルミチン酸に帰すことができる。すなわち最初に生成されたアミロース成分がパルミチン酸を包含してゲル化し, これが澱粉粒の最初の核になっている可能性があろう(第7章)。

初期の若い塊根の澱粉ほどアミロースとパルミチン酸に富むことが, 澱粉の蓄積と消費の激しいくり返しの結果であるのか, あるいは澱粉粒形成の最初の状態を示唆しているのか明確に結論しえない。あるいは両者ともにありうるかもしれない。パルミチン酸の本当の役割について, あるいは澱粉粒のその後の成長にともしないオレイン酸のみがほぼ定量的にとりこまれている現象が何を意味しているかなどは今後に残された研究課題である。

謝辞

本論文の研究は1967年から1972年にわたり, 鹿児島大学農学部農芸化学科澱粉利用学教室で行なったものである。その間終始懇篤なる御指導御べんたつを賜った恩師蟹江松雄教授ならびに永浜伴紀助教授に深甚の謝意を表す。また九州大学農学部上田誠之助教授ならびに鹿児島大学農学部檜作進教授には原稿の御校閲にあづかり種々の貴重なる御教示御助言を賜わった。ここに付記しあわせて厚く謝意を表す。最後に試料甘藷の栽培や収穫面に関し数々の御助力を頂いた鹿児島大学農学部国分貞二助教授および鹿児島県伊作農協西羽田親志氏に厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) T. C. Taylor and J. M. Nelson: *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 1726 (1920)
- 2) ——— and L. Lehrman: *ibid.*, **48**, 1739 (1926)
- 3) ——— and R. T. Sherman: *ibid.*, **55**, 258 (1933)
- 4) T. J. Schoch: *ibid.*, **60**, 2824 (1938)
- 5) L. Lehrman: *ibid.*, **61**, 212 (1939)
- 6) I. J. Schoch: *ibid.*, **64**, 2954 (1942)
- 7) ——— and C. Williams: *ibid.*, **66**, 1232 (1944)
- 8) F. F. Mikus, R. M. Hixon and R. E. Rundle: *ibid.*, **68**, 1115 (1949)
- 9) H. W. Leach, L. D. McCowen and T. J. Schoch: *Cereal Chem.*, **36**, 534 (1959)
- 10) 藤井徹也・大場健吉: 醸工, **40**, 595 (1962)
- 11) K. Yasumatsu and S. Moritaka: *J. Food Sci.*, **29**, 198 (1964)
- 12) 後藤富士雄: 澱粉科学, **19**, 76 (1972)
- 13) 田村太郎・半野敬夫・鈴木繁男: 澱粉工誌, **5**, 24 (1957)
- 14) 二国二郎・高岡研一・不破英次: 農化, **25**, 37 (1951)
- 15) C. W. Bice and W. F. Geddes: *Starch and Its Derivatives*, Vol. 2, (ed. by J. A. Radley), 339, Chapman and Hall Ltd. (1953)
- 16) L. Lehrman: *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2185 (1929)
- 17) S. Rogols: *Die Stärke*, **16**, 186 (1964)

- 18) R. W. Kerr: *Cereal Chem.*, **20**, 299 (1943)
- 19) 高橋善弥太・田中 圭・深沢俊男: 脂質実験法 (蛋白質, 核酸, 酵素編集部編), **30**, 共立出版 (1967)
- 20) 荒木 峻: 実験化学講座, 続9 (日本化学会編), **339**, 丸善 (1965)
- 21) 野田万次郎: 脂質実験法 (蛋白質, 核酸, 酵素編集部編), **3**, 共立出版 (1967)
- 22) 古川三郎・大場健吉・藤井徹也: 澱粉工誌, **13**, 75 (1966)
- 23) K. Yasumatsu and S. Morita: *Agr. Biol. chem.*, **28**, 257 (1964)
- 24) 藤井徹也・大場健吉: 醸工, **40**, 390 (1962)
- 25) K. Ose: *Research Bull. Gifu Imp. Coll. Agr.*, **46**, 1 (1938)
- 26) 高岡研一・二国二郎: 農化, **25**, 220 (1951)
- 27) K. Kromer: *J. Prakt. Chem.*, **57**, 448 (1898)
- 28) E. J. Shellard: *Planta Mad.*, **9**, 102 (1961)
- 29) G. Legler: *Phytochemistry*, **4**, 29 (1965)
- 30) C. R. Smith, L. H. Niece, H. F. Zobel and I. A. Wolff: *Phytochemistry*, **3**, 289 (1964)
- 31) 朝比奈泰彦・矢追秩栄: 薬誌, **45**, 786 (1925)
- 32) L. A. Davies and R. Adams: *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1749 (1928)
- 33) 川崎敏夫: 同上, **70**, 485 (1950)
- 34) 目 武雄: 実験化学講座, 17上, (日本化学会編), **73**, 丸善 (1957)
- 35) G. Scheverbrant and K. Bloch: *J. Biol. Chem.*, **237**, 2064 (1962)
- 36) T. Cason and W. T. Miller: *ibid.*, **238**, 883 (1963)
- 37) C. Bordet and G. Michel: *Biochem. Biophys. Acta*, **70**, 613 (1963)
- 38) E. D. Korn: *J. Lipid Res.*, **5**, 352 (1964)
- 39) C. Panos: *J. Gas Chromatg.*, **3**, 278 (1965)
- 40) D. K. Bloomfield and K. Bloch: *J. Biol. Chem.*, **235**, 337 (1960)
- 41) K. T. Zilch and H. J. Dutton: *Anal. Chem.*, **23**, 775 (1951)
- 42) 植田伸夫: 生化学研究法, I. 安藤鋭郎他編) **88**, 朝倉書店 (1967)
- 43) 目 武雄: 実験化学講座, 17上 (日本化学会編) **93**, 丸善 (1957)
- 44) 不破英次: 澱粉化学 (二国二郎編) **232**, 朝倉書店 (1951)
- 45) 蟹江松雄・後藤一洋・藤本滋生: 澱粉工誌, **13**, 81 (1966)
- 46) 藤本滋生・蟹江松雄: 鹿大農学術報告, **17**, 73 (1966)
- 47) 平田保三・藤本滋生・永浜伴紀・蟹江松雄: 澱粉工誌, **17**, 310 (1969)
- 48) 蟹江松雄・藤本滋生: 昭和41年度澱粉工業学会大会講演要旨集, **54** (1966)
- 49) S. Hizukuri: 澱粉工誌, **17**, 73 (1969)
- 50) 鈴木繁男: デンプンハンドブック (二国二郎編) **340**, 朝倉書店 (1961)
- 51) R. M. Sandstedt and S. Ueda: 澱粉工誌, **17**, 215 (1969)
- 52) 檜作 進: 化学と生物, **2**, 282 (1964)
- 53) 貝沼圭二: 食品工業, **11**(6下), 13 (1968)
- 54) 鈴木繁男: デンプンハンドブック (二国二郎編) **518**, 朝倉書店 (1961)
- 55) L. W. J. Hollemann and A. Aten: *Processing of Cassava and Cassava Products in Rural Industries*, FAO, **3** (1966)
- 56) J. W. Knight: *The Starch Industry*, **63**, Pergamon Press (1969)
- 57) J. Folch, M. Lees and G. H. S. Stanley: *J. Biol. Chem.*, **226**, 497 (1957)
- 58) 土屋知太郎・橋本哲太郎: 油脂化学製品便覧 (同編集部編) **13**, 日刊工業新聞社 (1963)
- 59) 原田一郎: 油脂化学の知識, **29**, 幸書房 (1968)
- 60) L. Lehrman: *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2144 (1942)
- 61) 高岡研一・二国二郎: 農化, **26**, 186 (1952)
- 62) 前沢辰雄・早川幸男・大久保増太郎・新堀二千男: 同上, **42**, 211 (1968)
- 63) 原田一郎: 油脂化学の知識, **16**, 幸書房 (1968)
- 64) 檜作 進・角戸正夫・二国二郎: 農化, **38**, 520 (1964)
- 65) 二国二郎: 同上, **30**, A131 (1956)
- 66) M. Yoshida, M. Fujii, Z. Nikuni and B. Maruo: *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan*, **22**, 127 (1958)
- 67) D. Gallant, A. Derrien, A. Aumaitre and A. Guilbot: *Die Starke*, **25**, 56 (1973)
- 68) 檜作 進: 農化, **32**, 661 (1958)
- 69) ———: 食品工業, **12** (1下), 89 (1969)
- 70) ———: 外山忠男・二国二郎: 澱粉工誌, **18**, 16 (1971)
- 71) Z. Nikuni and S. Hizukuri: *Memoirs of Institute of Scientific and Industrial Research*, **24**, 173 (1957)
- 72) K. Kainuma and D. French: *Biopolymers*, **10**, 1673 (1971)
- 73) R. E. Rundle, L. W. Daash and D. French: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 130 (1944)
- 74) 小林恒夫: デンプンハンドブック (二国二郎編) **220**, 朝倉書店 (1961)
- 75) 高岡研一・二国二郎: 農化, **25**, 220 (1951)
- 76) 川野正信・半野敬夫・高柳美秋・沢田 誠: アミラーゼシンポジウム, **71** (1967)
- 77) 藤本滋生: 未発表
- 78) 小倉 謙: 植物解剖及形態学, **107**, 養賢堂 (1958)
- 79) 西田孝太郎・四元哲二: 甘藷の化学とその利用, **158**, 朝倉書店 (1948)
- 80) 鈴木繁男・荒井克祐・鈴木弘子・宇高京子: 澱粉工誌, **12**, 61 (1965)
- 81) S. Hizukuri, M. Fujii and Z. Nikuni: *Nature*, **192**, 239 (1961)

- 82) 鈴木 裕・檜作 進・二国二郎：農化，**37**，63 (1963)
- 83) 二国二郎・檜作 進・藤井ミチ子・土井健二・長谷川浩・森脇 勉・奈良省三・前田 巖：同上，**37**，673 (1963)
- 84) 倉沢文夫・伊賀上郁夫・早川利郎：同上，**37**，16 (1963)
- 85) 荒井克祐・半野敬夫・鈴木繁男：澱粉工誌，**9**，92 (1962)
- 86) ————・—————・—————：同上，**9**，129 (1962)
- 87) 田村太郎：同上，**10**，144 (1963)
- 88) 福井俊郎・唄 能子・二国二郎：同上，**11**，25 (1964)
- 89) 荒井克祐・田村太郎・鈴木繁男：昭和42年度日本澱粉工業学会大会講演要旨集，34 (1967)
- 90) 戸荻義次・藤瀬一馬：作物大系 (第5編いも類) 4，養賢堂 (1962)
- 91) 坂井健吉・丸峯正吉：澱粉工誌，**8**，39 (1960)
- 92) 農林省農林経済局統計調査所：昭和43年度作物統計，**11**，383 (1969)
- 93) 富田 繁・寺島一生：農化，**42**，513 (1961)
- 94) ————・—————：同上，**44**，111 (1970)
- 95) 大橋一二：同上，**33**，576 (1956)
- 96) L. M. Gilbert, G. A. Gilbert and S. P. Spragg: *Methods in Carbohydrate Chemistry, IV.* (ed. by R. L. Whistler) 25, Acad. Press (1964)
- 97) V. S. R. Rao and J. F. Foster: *J. Phys. Chem.*, **69**，656 (1965)
- 98) 小林恒夫・吉田恵一：澱粉工誌，**8**，10 (1960)
- 99) S. Sato, S. Oka and S. Shigeta: *Agr. Biol. Chem.*, **33**，1134 (1969)
- 100) 佐藤静一・岡 智・重田征子：昭和44年度日農化大会講演要旨集，111 (1969)
- 101) 滝 基次：同上，p. 112 (1969)
- 102) C. W. Bice, M. M. MacMasters and G. E. Hilbert: *Cereal Chem.*, **22**，463 (1945)
- 103) R. M. Sandstedt: *ibid.*, **23**，337 (1946)
- 104) G. Harris and I. C. MacWilliam: *ibid.*, **35**，82 (1958)
- 105) J. W. Evans: *ibid.*, **18**，462 (1941)
- 106) M. J. Wolf, M. M. MacMasters, J. E. Hilbert and C. E. Rist: *ibid.*, **25**，312 (1948)
- 107) E. Maywald, R. Christensen and T. J. Schoch: *J. Agr. Food Chem.*, **3**，521 (1955)
- 108) 川村信一郎：農化，**32**，749 (1958)
- 109) C. T. Greenwood and T. Thomson: *Biochem. J.*, **82**，156 (1962)
- 110) 多田 稔：澱粉工誌，**15**，1 (1967)
- 111) R. Geddes, C. T. Greenwood and S. Mackenzie: *Carbohydrate Res.*, **1**，71 (1965)
- 112) 倉沢文夫・山本幸正：農化，**31**，516 (1957)
- 113) V. P. Briones, L. G. Magbanna and B. O. Juliano: *Cereal Chem.*, **45**，351 (1968)
- 114) 滝基次：農化，**33**，778 (1959)
- 115) 福場博保：綜合農学研究報告集録，農学編，127 (1955)
- 116) 鈴木繁男・田村太郎・根本芳郎・荒井克祐：農化，**33**，990 (1959)
- 117) 鈴木 裕・竹生新治郎・谷 達雄：同上，**33**，275 (1959)
- 118) ————・森高 明・土井健二・二国二郎：同上，**37**，112 (1963)
- 119) ————・山原田裕司・村山登：同上，**40**，1 (1966)
- 120) M. S. Zuber: *Starch: Chemistry and Technology, I* (ed. by R. L. Whistler) 55, Acad. Press, (1965)
- 121) 戸荻義次・藤瀬一馬：作物大系 (第5編いも類) 1，養賢堂 (1962)
- 122) 桐淵滋雄・中村道徳：農化，**47**，341 (1973)
- 123) N. P. Badenhuisen: *Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. 4*, (ed. by R. L. Whistler) 14, Acad. Press, (1964)

Summary

The starch granule, normally, contains a small quantity of fatty substance which exercises a considerable influence upon its physical properties. However, it has been left unclarified whether the fatty substance is contained as impurities or as necessary constituents. The author investigated it to make this problem clear on fatty acid, a main constituent of fatty substance in starch granules.

First, among different starches, such as potato, cassava, sweet potato, wheat, corn and rice, a tendency was found that the starches containing much fatty acids are abundant in linoleic acid and those containing less fatty acids are abundant in palmitic acid. On the other hand, when these starches were, artificially, subjected to the various fatty acids introduced into the granules, there was little difference in the fatty acids-intakes owing to the kind of starches and palmitic acid predominantly introduced among the fatty acids. Further, the starch granules of sweet potato and corn were partially decomposed by either being dipped in hot water or in diluted hydrochloric acid solution, or treated with α -amylase, accordingly the fatty acid compositions of the granular residues were studied. As a result, it was substantiated that the saturated fatty acids were embraced hard in the spiral structure formed by amylose.

On the basis of the above facts ascertained on the embraced fatty acid in starch granules, the role of the fatty acid in the development of starch granules was examined. In order to collect the starch granules differing in their development stages, tubers were harvested at three different times, and the starch granules obtained from the respective harvest were differentiated according to their sizes. Thus, these starch granules were examined on their physical and chemical properties. The results showed that the starch granules developed not in uniform, but in stratiform, and the author proposed the diagram of the granular development. Further, concerning amylose, it was ascertained that the content was higher and its average chain length was longer in the earlier stage of the development, including quite smaller granules just formed. It was also confirmed that fatty acid, palmitic acid in particular, was in higher content similar to in the case of amylose.

These findings indicate the possibility that a molecule of amylose embraces palmitic acid, at first, to act as an initial nucleus of the starch granules, *in vivo*.