

Structure and Thermal Properties of Several Acorn Starches

(Received May 12, 2003 ; Accepted August 29, 2003)

Yoshimi Sugimoto,^{1,*} Naoyoshi Inouchi,² Mayumi Miyazaki,² Hiroaki Morikawa²
 and Hidetsugu Fuwa²

¹Department of Food and Nutrition, Faculty of Agriculture, Kinki University
 (3327-204, Nakamachi, Nara 631-8505, Japan)

²Department of Applied Biological Science, Fukuyama University
 (Sanzo, 1, Gakuen-cho, Fukuyama 729-0292, Japan)

Abstract: Starch granules were prepared from 8 kinds of acorn; Kunugi (*Quercus acutissima* Carruth), Konara (*Q. serrata* Thunb), Naragashiwa (*Q. aliena* Blume), Shirakashi (*Q. myrsinaefolia* Blume), Matebashii (*Lithocarpus edulis* Nakai), Tuburajii (*Shiia cuspidata* Makino), Arakashi (*Q. glauca* Thunb), and Sutajii (*Shiia Sieboldii* Makino, *Castanopsis cuspidata* Schottky var. *Sieboldii* Nakai). Granular sizes, contents of the apparent amylose (26–28%), and chain length distributions of amylopectin of the acorn starches are similar to those of maize starch. Chain length distributions measured by HPAEC-PAD showed that amylopectinns of Sudajii and Tsuburajii starches had low amounts of chains with DP 9–17 in comparison to maize starch and the other acorn starches. Each acorn starch showed different gelatinizing temperature by DSC; those of Arakashi and Tuburajii starches had lower values similar to potato starch and that of Kunugi had higher values similar to sweet potato starch. On the heats of gelatinization the acorn starches were different from rice and maize starches and similar to potato and sweet potato starches. Peak viscosities of the acorn starches by RVA were higher than rice and maize starches and similar to sweet potato and wapoto starches.

Key words: acorn starch, amylose content, characteristics of gelatinization, chain length distributions of amylopectin

数種のドングリ澱粉の構造と熱的性質

杉本温美^{1,*}, 井ノ内直良², 宮崎真由美², 森川拓晃², 不破英次²

¹近畿大学農学部食品栄養学科 (631-8505 奈良市中町 3327-204)

²福山大学生命工学部 (729-0292 福山市学園町 1 三蔵)

ドングリは広辞苑 (第三版) によるとカシヤクヌギ・ナラなどの果実の俗称とある。それらは東北日本の落葉広葉樹林帯に多く分布するコナラ, ナラガシワなどのナラ類, クヌギなどのクヌギ類と西南日本の常緑照葉樹林帯に多く分布するアラカシ, シラカシなどのカシ類, マテバシイ, スタジイ, ツブラジイなどのシイ類に分類される。日本人にとっては縄文時代以来の主要なエネルギー源であった¹⁻³⁾。シイ類については渋みがなく, そのまま炒って食べることができるが, その他は苦味成分であるタンニンを多く含むため, 加熱, 破碎, 水さらし, 渋抜きなどの作業が必要である。すでに縄文時代にはこれらの処理が施され, 主食の位置を占めていたと考えられるが, さらに最近まで特に山間部の住民にとってはごく日常の食糧として利用されていたようである^{4,5)}。全国的に産出量が多いため工業的な澱粉製造も試みられ, 種々の加工食品あるいはアルコール発酵原料として使用されたこともある⁶⁾。

これらドングリの主成分は澱粉である。藤本ら⁷⁾はカシ

類コナラ属アカカシ亜属のアラカシ, シイ類シイ属のスタジイの澱粉に関する基礎的な結果を報告している。今回われわれはクヌギ, コナラとナラガシワ (ナラ・クヌギ類コナラ属コナラ亜属), シラカシ (カシ類コナラ属アカカシ亜属), マテバシイ (シイ類マテバシイ属), ツブラジイ (シイ類シイ属) にアラカシとスタジイを加えた8種類のドングリ種子から澱粉を調製し, アミロペクチンの鎖長分布を中心とした構造特性と示差走査熱量分析 (DSC) ならびに Rapid Visco Analyzer (RVA) 分析を中心とする熱的性質を調べ, コメ, トウモロコシ, ジャガイモ, サツマイモ, および北米クワイ (Wapoto) の澱粉と比較検討したので報告する。

実験方法

1. 材料と澱粉粒の調製

実験に使用した8種類のドングリは, ナラ・クヌギ類コナラ属コナラ亜属のクヌギ (*Quercus acutissima* Carruth), コナラ (*Q. serrata* Thunb) とナラガシワ (*Q. aliena* Blume), カシ類コナラ属アカカシ亜属のシラカシ (*Q. myrsinaefolia*

* Corresponding author (Tel. +81-742-43-7273 (ex. 3408), Fax. +81-742-43-2252, E-mail: ysugimot@nara.kindai.ac.jp).

Blume), シイ類マテバシイ属のマテバシイ (*Lithocarpus edulis* Nakai), シイ類シイ属のツブラジイ (*Shiia cuspidata* Makino) にアラカシ (*Q. glauca* Thunb) とスタジイ (*Shiia sieboldii* Makino, *Castanopsis cuspidata* Schottky var. *Sieboldii* Nakai) である。マテバシイは平成 11 年 10 月上旬に三重県熊野市有馬町で、またアラカシは京都府立大学、その他のドングリ種実 は京都府立植物園で平成 11 年 10 月下旬から 11 月上旬にかけて採集した。

北米クワイ (北アメリカ原産のクワイ Wapoto, オモダカ科, *Sagittaria latifolia* L.) の球茎は、大阪府立城山高等学校で谷本により栽培されたもので、1995 年にアメリカ合衆国 Oregon 州, Columbia 川の Sauvie 島で採取された種子に由来するものである。北米クワイの球茎の形態、生産特性および食味については、谷本の詳細な報告⁹⁾がある。

ドングリ種子と北米クワイ球茎の澱粉は Schoch の方法⁹⁾に準じて調製した。コナラは大粒と小粒とに分けて澱粉を調製した。比較に用いたコメ澱粉はコシヒカリ (1999 年, 新潟県産) 白米より冷アルカリ浸漬法^{10,11)}で調製した。また、トウモロコシ澱粉 (三和澱粉工業株式会社), サツマイモ澱粉 (三和澱粉工業株式会社), ジャガイモ澱粉 (十勝農協) についてはいずれも市販品を使用した。

2. 方 法

光学顕微鏡観察には株式会社オリンパスの NEW VA-NOX を用いた。接眼レンズを 3×, 対物レンズを 20×とした視野条件下で各澱粉粒を撮影後、これらの形態と粒径を比較した。

澱粉-ヨウ素吸収曲線の作成, 酵素-クロマト法 (澱粉の

イソアミラーゼによる枝切りと生成物のゲル濾過分析), パルスドアンペロメーターを検出器とする高速イオン交換クロマト (HPAEC-PAD) によるアミロペクチンの鎖長分布の測定, 示差走査熱量測定 (DSC), およびラピッドビスコアライザー (RVA) による粘度曲線の作成は既報に述べた方法^{12,13)}に従った。

結果と考察

1. 光学顕微鏡による観察

ドングリから Schoch の方法で調製した澱粉粒を光学顕微鏡で観察した結果を Fig. 1 に示す。スタジイ(h)とツブラジイ(i)の粒径が大きく、コナラの小粒(b), ナラガシワ(c), クヌギ(d)の粒径が小さく、コナラの大粒(a), アラカシ(e), シラガシ(f), マテバシイ(g)がその中間の粒径であり、粒の形, 大きさともに比較的トウモロコシに近い澱粉粒であることがわかった。

2. ヨウ素-澱粉吸収曲線の特性値と酵素-クロマト法による特性値

Table 1 に各種ドングリ澱粉を主とした植物澱粉のヨウ素-澱粉複合体吸収曲線の青価 (BV), 最大吸収波長 (λ_{max}), 酵素-クロマト法により分画した各画分の特性値を示す。ドングリ澱粉の BV と λ_{max} はそれぞれ 0.49-0.57 nm と 607-614 nm の範囲にあり, BV は比較に用いた北米クワイ澱粉の値に近いが, 他の澱粉の相当する値よりはいくぶん大きい。見かけのアミロース含量に相当する Fr. I の重量%はドングリ澱粉の場合 25.9-28.3% でトウモロコ

Table 1. Characteristics of absorption spectra of starch-iodine complexes and isoamylase-debranched materials of acorn and other starches separated by GPC.

Starch	Iodine-starch complex		GPC***				
	BV* (OD at 680 nm)	λ_{max} ** (nm)	Fr. I (%)	Intermediate Fr. (%)	Fr. II (%)	Fr. III (%)	Fr. III/Fr. II
Konara (L)	0.53	609	28.3	3.8	22.7	45.2	2.0
Konara (S)	0.49	609	27.2	2.5	22.0	48.3	2.2
Naragashiwa	0.50	614	25.9	2.8	21.5	49.8	2.3
Kunugi	0.51	614	27.8	2.5	20.4	49.3	2.4
Arakashi	0.52	615	27.1	3.7	24.1	45.1	1.9
Shirakashi	0.52	613	26.8	3.8	23.9	45.5	1.9
Matebashii	0.50	609	26.9	4.0	23.3	45.8	2.0
Sutajii	0.51	607	28.3	5.0	24.4	42.3	1.7
Tuburajii	0.57	608	26.1	4.6	23.7	45.6	1.9
Rice	0.21	569	18.3	3.8	20.2	57.7	2.9
Maize	0.37	592	30.6	3.3	16.7	49.4	3.0
Sweet potato	0.40	589	23.2	1.7	28.1	46.8	1.7
Potato	0.45	586	21.0	4.1	32.5	42.4	1.3
Wapoto	0.50	620	26.9	3.9	20.2	49.0	2.0

*Blue value. **Wave length at the maximum absorbance. ***Each fraction were divided according to λ_{max} of iodine-glucan complexes as follows; Fr. I, $\lambda_{max} \geq 620$ nm; Intermediate. Fr., $620 \text{ nm} > \lambda_{max} \geq 600$ nm; Fr. II, $600 \text{ nm} > \lambda_{max} \geq 540$ nm; Fr. III, $540 \text{ nm} > \lambda_{max}$.

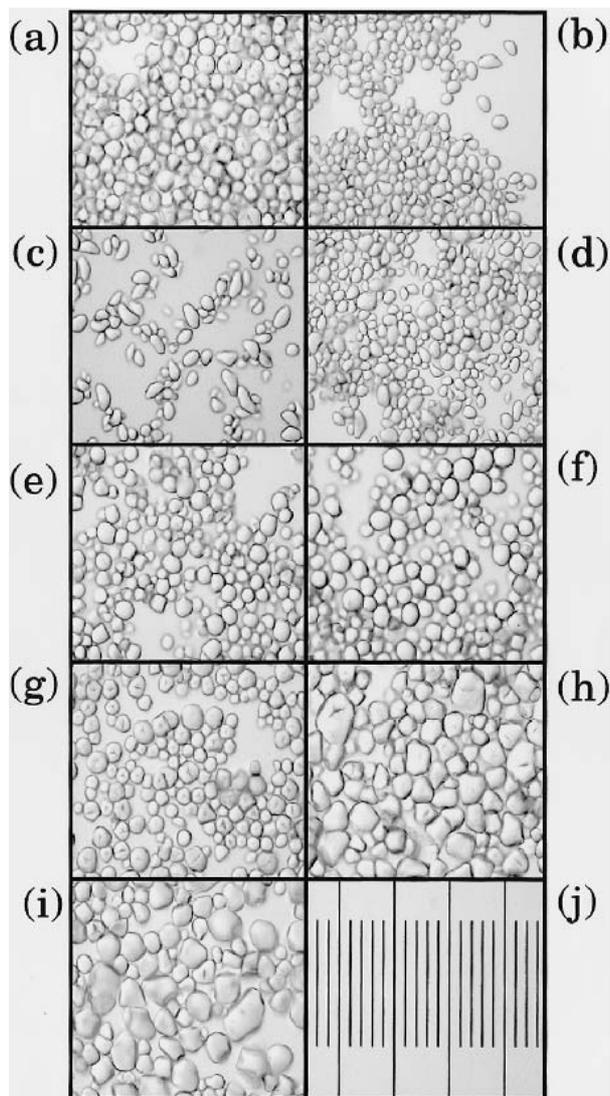


Fig. 1. Optical micrographs of several acorn starches.

(a), Konara (L); (b), Konara (S); (c), Naragashiwa; (d), Kunugi; (e), Arakashi; (f), Shirakashi; (g), Matebashii; (h), Sutajii; (i), Tuburajii. Scale: minimum scale, 10 μ m.

シ澱粉よりは低く、北米クワイ澱粉の値に近いが、他の澱粉よりは高かった。アミロペクチンの長い鎖に対する短い鎖の比率 Fr. III/Fr. II の値は 1.7–2.4 の範囲にありほぼ北米クワイ澱粉の値に近いが、コメ、トウモロコシの澱粉の値よりは小さくジャガイモ澱粉の値よりは大きい。コメ胚乳澱粉について報告した結果¹⁴⁾と同様 Fr. I 含量 (%) と BV および λ_{\max} 、ならびに BV と λ_{\max} との間にはそれぞれ正の相関がみられた [$r=0.717$ ($p<0.01$), $r=0.615$ ($p<0.02$), $r=0.881$ ($p=0.001$), $n=14$].

3. HPAEC-PAD によるアミロペクチンの鎖長分布

クヌギならびにトウモロコシ澱粉をイソアミラーゼで枝きり後 Dionex chromatography で分画されたアミロペクチンの重合度 (DP) 6–51 の鎖の全体を 100 とし、各 DP の鎖の割合 (%) を算出した (Fig. 2)。Fig. 3 の横軸は DP、縦軸はトウモロコシ澱粉と比較したときの各 PAD response の値の差を示している。クヌギ澱粉はトウモロコシ澱粉に比べて DP 9–11 の鎖長は少なく (−で表示) DP 12 と 13 の鎖長はやや多く (+で表示) DP 14–18 の鎖長は少ないこと

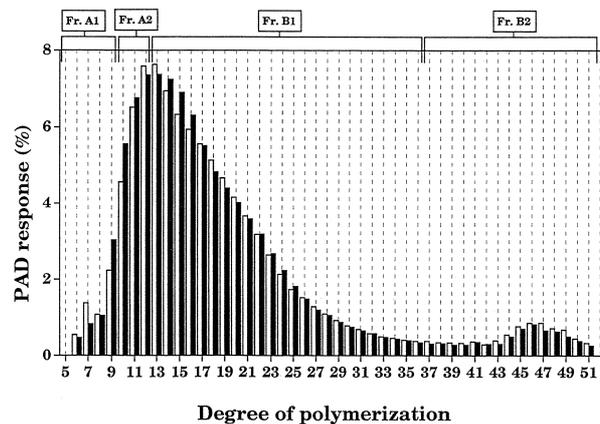


Fig. 2. Elution profiles of isoamylase-debranched starches of Kunugi (□) and maize (■) by HPAEC-PAD.

The ratio of each peak area to the sum of the peak areas (DP 6–51) is shown.

Table 2. Chain length distribution of amylopectin determined by HPAEC-PAD of isoamylase-debranched materials of starches.

Starch	Fr. A 1* (%)	Fr. A 2* (%)	Fr. B 1* (%)	Fr. B 2* (%)
Konara (L)	4.3	17.2	70.1	8.4
Konara (S)	4.1	18.3	68.3	9.3
Naragashiwa	4.1	18.2	68.8	8.9
Kunugi	5.3	18.7	68.3	7.7
Arakashi	5.0	19.1	65.3	10.6
Shirakashi	3.4	17.8	68.5	10.3
Matebashii	5.3	18.8	67.4	8.5
Sutajii	4.8	14.4	69.1	11.7
Tuburajii	5.4	14.5	69.3	10.8
Rice	8.1	21.0	65.7	5.2
Maize	5.4	19.7	68.3	6.6
Potato	4.2	13.0	76.7	6.1
Wapoto	2.9	16.5	73.5	7.1

*Fr. A 1, $6 \leq DP \leq 9$; Fr. A 2, $10 \leq DP \leq 12$; Fr. B 1, $13 \leq DP \leq 36$; Fr. B 2, $37 \leq DP$.

がわかる。Fig. 3 をみるとそれぞれの澱粉によって少しずつアミロペクチンの鎖長分布は異なるが、マテバシイ (Fig. 3g) はクヌギ (Fig. 3d) に比較的似ている。また、植物分類学上当然かもしれないが、コナラ (Fig. 3a,b) とナラガシワ (Fig. 3c) アラカシ (Fig. 3e) とシラカシ (Fig. 3f) およびスタジイ (Fig. 3h) とツブラジイ (Fig. 3i) はそれぞれ相互に似た図形である。これらの 8 種類の澱粉の中ではスタジイとツブラジイはトウモロコシと比較して DP 9–17 付近の鎖の含量は相当少ない。このことは Table 2 から明らかである。

4. DSC による澱粉の熱的性質

Fig. 4 に DSC を用いて昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したドングリ澱粉の糊化特性を示した。糊化開始温度 (T_0)、ピーク温度 (T_p)、終了温度 (T_c) はドングリの種類により異なり、それぞれ $58.5\text{--}70.1^\circ\text{C}$ 、 $64.5\text{--}75.7^\circ\text{C}$ 、 $70.9\text{--}82.6^\circ\text{C}$ の範囲にあった。アラカシとツブラジイは糊化温度が低くジャガイモ澱粉に近い値を示し、クヌギは糊化温度が高くサツマイモ澱粉に近い数値を示した。糊化熱 (ΔH) は $15.5\text{--}18.0 \text{ J/g}$ の範囲にあり、ジャガイモやサツマイモ澱粉に近かった。

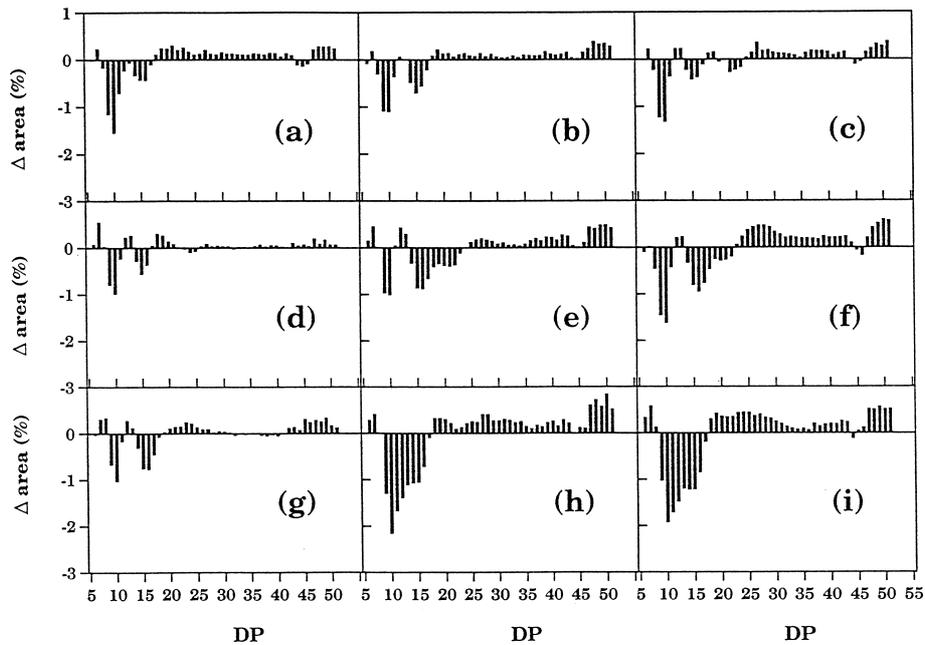


Fig. 3. Differences in chain-length distributions of isoamylase-debranched starches between several acorn starches and maize starch.

See the legend to Fig. 1.

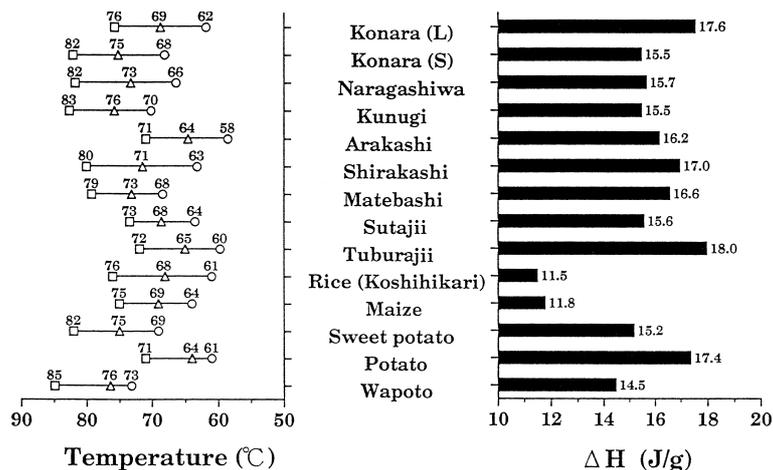


Fig. 4. DSC characteristics of acorn and other starches.

Heat of gelatinization (ΔH , J/g) by ■ on the right hand and temperatures of gelatinization (□, onset, T_o ; △, peak, T_p ; and ○, conclusion, T_c) on the left hand.

Jane ら¹⁵⁾は DSC 糊化特性や RVA 粘度特性はアミロペクチンの分岐鎖長分布とアミロペクチンの含量との影響を受けると報告している。本研究においても ΔH と HPAEC-PAD で求めた Fr. A 含量 (Table 2 に示した Fr. A 1 と Fr. A 2 の和) との間にはいくぶんではあるが負の相関があり [$r = -0.516$ ($p < 0.05$), $n = 13$], アミロペクチンの短鎖 (DP 6-12) が多いと糊化熱は小さくなる傾向がみられた。澱粉の糊化熱の主要部分はアミロペクチン結晶の融解に原因するといわれている。この結晶部分はグルコース鎖の二重螺旋で、その 1 巻きは 6 個のグルコース残基を含む。したがって、DP 6-12 の短鎖が主として結晶を形成していると考えられるクラスター構造に組み込まれないか、あるいは組み込まれても結晶部分の結合力を弱くすることがこの原因ではないかと考えられる。

5. RVA による澱粉の粘度特性

Table 3 に示したドングリ澱粉の RVA 粘度特性の内、最高粘度 (PV), ブレイクダウン (BD), セットバック (SB), 粘度上昇開始温度はそれぞれ 402-516 RVU, 147-262 RVU, 130-205 RVU, 65.4-78.8°C の範囲にある。ドングリ澱粉の PV はコメ, トウモロコシ澱粉よりも高く, サツマイモやクワイ澱粉に近い性質を示した。PV および SB と Fr. A 含量 (Table 2 に示した Fr. A 1 と Fr. A 2 の和) との間には負の相関があり [$r = -0.652$ ($p < 0.05$), $r = -0.741$ ($p < 0.01$), $n = 12$] また SB と Table 1 の Fr. I 含量との間には正の相関があった [$r = 0.613$ ($p < 0.05$), $n = 12$]. RVA で得られる PV および SB はアミロースの含量と鎖長分布, アミロペクチンの含量と超長鎖およびクラスターを構成する分岐鎖の鎖長分布, アミロースとアミロペクチン

Table 3. Characteristics of RVA viscograms for acorn and other starches.

Starch	Peak viscosity (PV) (RVU)	Breakdown (BD) (RVU)	Setback (SB) (RVU)	Viscosity rising temperature* (°C)
Konara (L)	494	262	177	70.5
Konara (S)	402	229	130	76.2
Naragashiwa	516	255	203	69.3
Kunugi	414	249	201	73.9
Arakashi	468	159	205	68.1
Shirakashi	436	147	195	78.8
Matebashii	475	231	187	73.5
Sutajii	516	255	203	69.3
Tuburajii	512	278	196	65.4
Rice	350	260	70	70.6
Maize	285	164	150	74.1
Sweet potato	396	247	81	73.1
Wapoto	440	257	218	76.2

* Temperature at which viscosity reached to 30 RVU.

の相互作用などの要因の総和で得られる複合系の測定値であるが、アミロペクチンの短鎖 (DP 6-12) が少ないと PV は高くなり、アミロペクチンの短鎖 (DP 6-12) が少なく、またアミロース含量が高いと SB は大きくなる傾向がみられた。

要 約

8 種類のドングリ種子；クヌギ (*Quercus acutissima* Caruth), コナラ (*Q. serrata* Thunb), ナラガシワ (*Q. aliena* Blume), シラカシ (*Q. myrsinaefolia* Blume), マテバシイ (*Lithocarpus edulis* Nakai), ツブラジイ (*Shiia cuspidata* Makino), アラカシ (*Q. glauca* Thunb) およびスタジイ (*Shiia Sieboldii* Makino, *Castanopsis cuspidata* Schottky var. *Sieboldii* Nakai) から澱粉を調製し、構造と DSC あるいは RVA による熱的性質を調べた。ドングリ澱粉の粒径、アミロース含量 (26-28%), アミロペクチンの鎖長分布はいずれも比較的トウモロコシ澱粉に近かった。スタジイ、ツブラジイの澱粉の HPAEC-PAD で求めたアミロペクチンの鎖長分布は重合度 9-17 付近の含量がトウモロコシ澱粉と比較して少なく、他のドングリ澱粉と比較しても低い値

を示した。ドングリ澱粉の糊化温度は種類により異なり、アラカシ、ツブラジイは低く (ジャガイモ澱粉に近い)、クヌギは高かった (サツマイモ澱粉に近い)。糊化熱量はコメやトウモロコシ澱粉よりもジャガイモ、サツマイモ澱粉に近かった。RVA によるドングリ澱粉のピーク粘度はコメ、トウモロコシ澱粉より高く、サツマイモやクワイ澱粉に近い性質を示した。

文 献

- 1) 小川修三：縄文時代の食糧。月刊 歴史公論 (雄山閣), **7** (12), 44-51 (1981).
- 2) 渡辺 誠：縄文人の食生活。季刊 考古学 (雄山閣), **1**, 14-17 (1982).
- 3) 安田嘉憲：ドングリと雪と縄文人。月刊 歴史公論 (雄山閣), **10**(6), 33-43 (1984).
- 4) 渡辺 誠：縄文文化の発達とブナ帯。「ブナ帯文化」, 梅原猛他著, 思索社, 東京, pp. 87-98 (1985).
- 5) 渡辺 誠：弥生時代の食糧 堅果類。季刊 考古学 (雄山閣), **14**, 32-35 (1986).
- 6) 藤本滋生：「澱粉と植物」葦書房, 福岡, p. 76 (1994).
- 7) 藤本滋生, 中島修一, 久保 豊, 菅沼俊彦, 永浜伴紀：本邦に自生する植物の澱粉に関する研究 (第 3 報) アラカシ, スタジイ, ソテツ, イチョウ, シャリンバイ, ビワの澱粉について。澱粉科学, **28**, 180-187 (1981).
- 8) 谷本忠芳：北アメリカ原産のクワイ, wapoto の球茎の形態, 生産特性および食味。農業及園芸, **75**, 294-298 (2000).
- 9) T.J. Schoch: Preparation of starch and the starch fractions. *Methods Enzymol.*, **3**, 5-6 (1954).
- 10) 山本和夫, 沢田澄恵, 小野垣俊雄：種々の条件でアルカリ法により調製した米澱粉の性質。澱粉科学, **20**, 99-101 (1973).
- 11) 山本和夫, 沢田澄恵, 小野垣俊雄：米澱粉の性質に及ぼすアルカリの量と質の影響。澱粉科学, **28**, 241-247 (1981).
- 12) N. Inouchi, K. Nishi, S. Tanaka, T. Asai, Y. Kawase, Y. Hata, Y. Konishi, S. Yue and H. Fuwa: Characterization of amaranth and quinoa starches. *J. Appl. Glycosci.*, **46**, 233-240 (1999).
- 13) 朝岡正子, 中山朝雄, 遠藤 潤, 井ノ内直良, 不破英次：新形質米胚乳澱粉の糊化特性—1990, 91 年産うるち米について—。応用糖質科学, **41**, 25-33 (1994).
- 14) 井ノ内直良, 池内奈美, 高美 正, 朝岡正子, 不破英次：米のアミロース含量簡易定量法の検討。応用糖質科学, **43**, 1-5 (1996).
- 15) J. Jane, Y.Y. Chen, L.F. Lee, A.E. McPherson, K.S. Wong, M. Radosavljevic and T. Kasemsuan: Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chem.*, **76**, 629-637 (1999).