

Physicochemical Properties of Starches from Potatoes Stored at Low Temperature

(Received December 14, 2004 ; Accepted June 1, 2005)

Daisuke Ikeda,¹ Ken-ichi Ishibashi,¹ Takahiro Noda,² Kazunori Hironaka,¹
 Hiroshi Koaze^{1,*} and Kazuo Yamamoto³

¹Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine (West 2-11, Inada-cho, Obihiro 080-8555, Japan)

²National Agricultural Research Center for Hokkaido Region (Shinsei, Memuro, Kasai-gun, Hokkaido 082-0071, Japan)

³Hokkaido Starch Industry Society (Chuo-ku, North 4 West 1, Sapporo 060-0004, Japan)

Abstract: Potato tubers (cv., Inka-no-mezame, Inka Red, Kitamurasaki, Danshaku and Kitahime) were stored at 4°C for about 8 months and changes in physicochemical properties of starches isolated from potatoes were examined periodically during storage. Both average granule size and phosphorus content of starches were decreased during low temperature storage. However, the blue values of starches from five cultivars were increased with the increasing duration of storage period. These changes may suggest that amylopectin of the outer surface of starch granules is gradually converted to sugars during cold storage. There was no clear tendency regarding swelling power and solubility of starches during storage. From RVA analysis, the pasting temperature of Inka Red and Inka-no-mezame appeared to be higher than that of other cultivars. During low temperature storage, the difference in pasting temperatures among five cultivars became slightly smaller. Judging from DSC thermograms, T_o , T_p and T_c of Inka Red shifted in a higher temperature range, while those of Danshaku showed in a lower range. Low temperature storage led to slight increase in ΔH and T_c , while decreasing T_p of all cultivars.

Key words: potato starch, low temperature storage, physicochemical properties

低温貯蔵した馬鈴薯から単離された澱粉の物理化学特性

池田大輔¹, 石橋憲一¹, 野田高弘², 弘中和憲¹, 小崎 浩^{1,*}, 山本和夫³

¹帯広畜産大学 (080-8555 帯広市稲田町西2線11番地)

²北海道農業研究センター (082-0071 北海道河西郡芽室町新生)

³北海道澱粉工業協会 (060-0004 札幌市中央区北4条西1丁目1番地)

馬鈴薯の年間総需要量は平成15年に366万トンで、国民1人1年あたりの食料需給では15.2kgとなっている¹⁾。同年の国内生産は約294万トンで、国内最大の生産地である北海道では、生産量が減少傾向にあり、昭和58年の約300万トンのピーク時から約229万トンに低下してきている²⁾。平成14年の馬鈴薯の消費内訳は、生食用21.5%、加工食品用17.1%、澱粉原料用39.8%などとなっており、馬鈴薯生産量の減少に伴い輸入が増大し、平成11年に冷凍加工品として馬鈴薯加工品の輸入が28万トンに達し、その後ほぼ25万トン近辺を維持している。また澱粉用原料も化工澱粉としての輸入が増加している³⁾。

馬鈴薯の主要成分は、約80%の水分と約17%の糖質で、糖質の殆どは澱粉である⁴⁾。馬鈴薯澱粉の平均粒径は30-40 μ mで市販の澱粉の中では最大であり、他の澱粉に比べ、澱粉に直接結合したリン含量が高く⁵⁾、加熱した場合の糊化開始温度が低く、透明で粘性の高い糊液を得られるなどの特性を持つ⁶⁾。このような特性を用いて、馬鈴薯

澱粉は水産練り製品、畜産加工品や製菓などへ広く利用されている。また、加熱調理や加工食品製造に求められる独特の食感や加工特性も、澱粉の特性に大きく影響され、生食用やポテトチップスなどの加工食品用の品種改良も盛んに行われている。

このような馬鈴薯澱粉固有の特徴はいくつかの要因によって左右されることが知られている。すなわち、品種による違いのほか、収穫年度⁷⁾、収穫時期⁸⁾、貯蔵条件と期間など^{9,10)}変動要因を解明し、一定の馬鈴薯澱粉の特性を得ることが重要である。そこで、本研究では、五つの馬鈴薯品種を用いて生いも状態での低温貯蔵が、澱粉の物理化学特性に及ぼす影響について検討した。本実験の馬鈴薯2品種(インカのめざめ、インカレッド)は、生食または加工用として用いられる有色系で、ポテトチップス用としても少量生産されている。また、これら2有色品種の育成系統であるキタムラサキと、新しい加工用品種で長期低温貯蔵に適すとされるキタヒメ、生食用の代表である男爵を加え、5品種の馬鈴薯澱粉の物理化学特性を比較検討することを目的とした。男爵以外は近年、北海道農業研究センターで作出された品種であるために、澱粉の物理化学特性

*Corresponding author (Tel. +81-155-49-5570, Fax. +81-155-49-5577, E-mail: koaze@obihiro.ac.jp)

についての基礎的データを収集する上でも、本研究は重要である。

実験材料と方法

1. 試料

本実験では、インカのめざめ（濃黄色）、インカレッド（赤色）、キタムラサキ（紫色）の有色3品種と、白系生食用男爵および白系加工品種のキタヒメを試料として使用した。これらの馬鈴薯は北海道農業研究センターの圃場で生産された。播種は平成12年5月2日（インカのめざめ、キタムラサキ）と9日（インカレッド、男爵、キタヒメ）で、前者の収穫は9月1日に、後者は10月5日にそれぞれ行った。収穫後、2週間のキュアリングを終えた日を貯蔵0日目として4°C貯蔵を行い、0日目、貯蔵後61-70日目、218-253日目の3期間で澱粉を単離し試料とした。

2. 澱粉の調製法

試料は、スピードカッター（ナショナル、MK-K-57-W）で磨砕した後、蒸留水を加えながら、ステンレス製のふるい（ISO: 710, 355, 180, 150, 106, 75 μ m）を通し静置した。ただし、710 μ mのふるい上の固形分は再び磨砕し、蒸留水を加えてふるいを通した。分篩された澱粉を含む抽出物から、3時間後に上澄み液を除去し、沈殿した澱粉を回収した。これに10倍量の蒸留水を加えて、マグネティックスターラーで2時間攪拌し、3時間静置した後に上澄み液を除去した。この洗浄操作を8回繰り返した。この後、40°C以下の温風で澱粉の含水率が20%程度になるまで乾燥した。

3. 澱粉の物理化学特性の測定

含水率は、澱粉約2gを用い、常圧135°Cで3時間乾燥することによって求めた。平均粒径は、レーザー散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所LA-300）を用いイソプロピルアルコールを溶媒として測定した。

リン含量は、湿式灰化法¹³⁾を用いて試料を灰化した後、リン・バナド・モリブデン法¹⁴⁾によって測定した。青価はSuzukiら¹⁴⁾の方法にしたがい、澱粉をDMSO（ジメチルスルフォキシド）で溶解し、ヨウ素ヨウ化カリウム溶液を用いて呈色後、680nmで吸光度を測定した。

膨潤度および溶解度はSabinianoらの方法¹⁰⁾に準じて測定した。各試料の粘度特性はラピッド・ビスコ・アナライザー（RVA; Newport Scientific製RVA-4）を使用し、全量25mLに対し澱粉濃度を無水換算で4%として供試した。試料を50°Cで1分間保持後、95°Cまで12.6°C/分の昇温をして、95°Cにて2.5分間保持した。その後、50°Cまで11.8°C/分で降温して2分間保持した。その間の澱粉懸濁液の粘度上昇温度、最高粘度、最高粘度到達時温度、ブレークダウンを測定した。糊化過程における吸熱ピークの測定は、示差走査熱量計（DSC, SETARAM製MicroDSC II）で全量1gあたり無水換算30%澱粉懸濁液を用いて測定した。試料を、30°Cで25分間保持後、昇温速度1°C/分

95°Cまで昇温させ、その間の糊化吸熱ピークを計測した。これにより、糊化開始温度（ T_0 ）、糊化ピーク温度（ T_p ）、糊化終了温度（ T_c ）、エンタルピー（ ΔH ）を求めた。

4. 統計解析

各測定値は、品種間および貯蔵中の変化について、分散分析を行い危険率5%でDuncanの多重範囲検定を行った。統計解析には、SPSS for Windows (8.0.1.J) を用いた。

実験結果および考察

1. 平均粒径

収穫直後の5品種の馬鈴薯澱粉の平均粒径と粒度分布は、インカのめざめ33.3 \pm 3.2 μ m（粒度分布: 6.7-152.4 μ m）、インカレッド28.9 \pm 3.2 μ m（5.8-133.1 μ m）、キタムラサキ47.3 \pm 3.8 μ m（6.7-174.6 μ m）、男爵34.7 \pm 3.2 μ m（6.7-133.1 μ m）、キタヒメ43.6 \pm 2.6 μ m（10.1-152.4 μ m）であった。当該地域の平成13年と同14年の男爵から単離された澱粉の平均粒径は31.9 μ mと報告されており¹⁵⁾、本研究で用いた男爵についても近い値であった。キタムラサキやキタヒメは、一般的な馬鈴薯澱粉の平均粒径である30 μ mを上回り、澱粉製造における分級工程を経れば、大粒子澱粉の製造に利用できる可能性を示した。供試品種の低温貯蔵中の平均粒径変化をFig. 1に示す。全般的に、低温貯蔵中に平均粒径が減少した。また、インカのめざめ（7.7-101.4 μ m）、インカレッド（5.8-101.5 μ m）、キタムラサキ（7.7-152.5 μ m）、男爵（6.7-116.2 μ m）の粒径分布は、小粒子側へ移行する傾向がみられたが、キタヒメ（10.1-152.4 μ m）では変化はみられなかった。収穫直後の平均粒径が小さい品種ほど粒径変化が少ない傾向がみられたが、貯蔵後の粒径順位は変動しなかった。この平均粒径の減少は、主に低温貯蔵による澱粉の糖化反応によると考えられる。

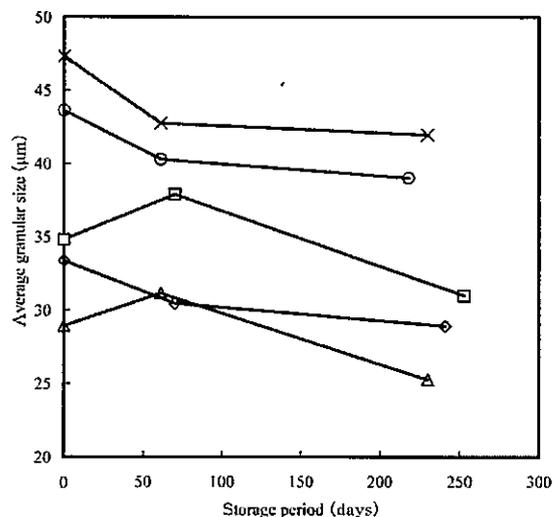


Fig. 1. Average granular size of starches from potatoes stored at 4°C. ◇, Inka-no-mezame; △, Inka Red; ×, Kitamurasaki; □, Dan-shaku; ○, Kitahime.

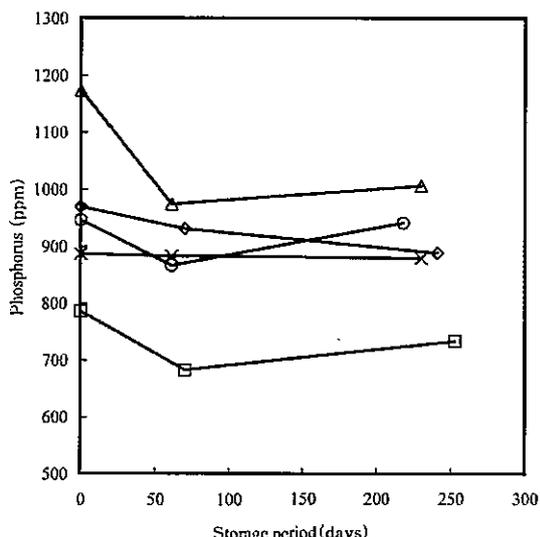


Fig. 2. Changes in phosphorus content of starches from potatoes stored at 4°C.

◇, Inka-no-mezame; △, Inka Red; ×, Kitamura-saki; □, Danshaku; ○, Kitahime.

2. リン含量

Fig. 2 に示すように、収穫直後のリン含量は、高い順にインカレッド、インカのめざめ、キタヒメ、キタムラサキおよび男爵であった。男爵のリン含量は 785.2±2.2 ppm で、同地域での他の報告¹⁵⁾と近似の値を示している。小粒子の澱粉粒ではリン含量が高いことが知られているが¹⁶⁾、本研究においても、平均粒径の最も低いインカレッドのリン含量が最高であった。また、すべての品種のリン含量は、長期間の低温貯蔵による減少傾向が認められ、収穫直後に高含量を示したインカレッドの減少量が最も多かった。一方、平均粒径の大きいキタムラサキとキタヒメでは、リン含量の微量な減少に留まった。

3. 青 価

Fig. 3 に示すように、全般的に低温貯蔵による青価の増加傾向がみられた。収穫直後の各試料の青価を Takeda ら¹⁷⁾の方法に従ってアミロース含量に換算すると、インカのめざめ 23.0%、インカレッド 15.0%、キタムラサキ 20.0%、男爵 21.5%、キタヒメ 22.2% となり、Noda らの報告¹⁸⁾による男爵のアミロース含量 (19.4%) に近い値を得た。品種間の青価比較では、インカレッドが収穫直後から低温貯

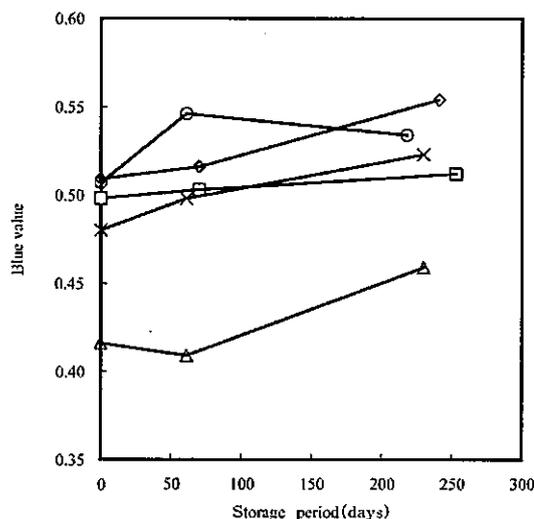


Fig. 3. Blue value of starches from potatoes stored at 4°C.

◇, Inka-no-mezame; △, Inka Red; ×, Kitamura-saki; □, Danshaku; ○, Kitahime.

蔵終了まで一貫して有意に低かった ($p < 0.05$)。また、長期間の低温貯蔵による青価上昇は、インカのめざめとインカレッドで顕著であった ($p < 0.05$)。これらは、前述したように、リン含量の貯蔵中の減少が大きい品種である (Fig. 2)。Jane and Shen¹⁶⁾や Takeda and Hizukuri¹⁵⁾の報告にあるように、澱粉粒中のリンは主にアミロペクチン構造の内部に存在し、青価の増加とリン含量の減少は、アミロペクチンの消失を示唆している。つまり、低温貯蔵中の青価増加の主な原因は、既往の知見にあるように、澱粉中のアミロペクチンが分解し、アミロース含量比が増加したものと考えられる。同様の傾向は他の作物でもみられ、杉本らはカボチャを低温貯蔵すると、澱粉中のアミロース含量比が増加することを見出している¹⁹⁾。

4. 膨潤度および溶解度

澱粉を大量の水中で加熱すると、澱粉粒子が水を吸収し膨化する。このような吸水を膨潤といい、膨潤は糊化開始温度に達すると開始し、温度の上昇と共に進行することが知られている。また、澱粉粒の加熱吸水中に、澱粉が水中へ溶け出す度合いは溶解度として示される⁶⁾。Table 1 に収穫直後と低温貯蔵後の各試料の膨潤度と溶解度を示す。全ての品種において膨潤度は、温度を 70°C から 80°C へ昇温することにより上昇した。澱粉粒の膨潤は、糊化温度と密

Table 1. Swelling power and solubility of starches from potatoes stored at 4°C.

Variety	Storage period (Days)	Swelling power at 70°C (%)	Swelling power at 80°C (%)	Solubility at 70°C (%)	Solubility at 80°C (%)
Inka-no-mezame	0	68.5	76.0	12.4	17.8
	241	64.3	90.2	13.0	22.2
Inka Red	0	67.7	94.0	11.7	20.2
	230	58.0	87.9	10.2	20.1
Kitamura-saki	0	77.9	79.9	12.8	18.6
	230	62.7	82.7	13.7	21.5
Danshaku	0	68.6	79.4	12.7	18.2
	253	60.2	83.4	13.5	17.5
Kitahime	0	75.4	84.8	12.5	17.4
	218	77.0	85.0	11.7	17.4

接な関係があり、糊化の開始による急激な澱粉粒子の構造と水和状態の変化が進行することにより、膨潤度が急速に増大するとされている。さらに、膨潤度は、澱粉特有の結晶構造や化学成分の影響を受けると考えられている^{20,21)}。本研究に供試した品種のうち、リン含量が高いインカレッドは、昇温による影響を大きく受け、80°Cで非常に高い膨潤度を示した。これは、Hooverが推測するように²²⁾、アミロペクチンに結合したリンが膨潤度を高めているためだと考えられる。キタヒメを除く試料における70°Cの膨潤度は、低温長期貯蔵によって減少するが、80°Cではインカレッドを除き、増加傾向を示した。溶解度に関しても、収穫直後ではインカレッドが70°C加熱で最低値を示したが、80°Cへの昇温にともない大きく上昇した。また、70°C加熱のインカレッドとキタヒメ、80°C加熱のインカレッド、男爵、キタヒメを除き、微量ではあるが、低温貯蔵とともに溶解度が増加する傾向を示した。Sabinianoらは、紅丸を低温貯蔵すると、澱粉の膨潤度と溶解度が減少すると報告しているが¹⁰⁾、本研究では80°Cで加熱した場合、インカのめざめとキタムラサキで増加の傾向を得た。

5. RVAによる粘度特性

RVAにより測定した粘度上昇温度、最高粘度、最高粘度到達時温度およびブレイクダウンをTable 2に示した。収穫直後の各試料の結果を比較すると、大粒子径のキタムラサキとキタヒメが高い最高粘度を示し、インカレッド、男爵、インカのめざめの順に続いた。同様の傾向が収穫直後のブレイクダウンでも得られた。これらの試料を低温貯蔵した後、粘度特性を比較すると、僅かな差でインカレッドと男爵がブレイクダウンで逆転するが、収穫直後とはほぼ

同様の傾向を示した。また、全試料の粘度上昇温度範囲(71.0–73.6°C)は、最高粘度到達時温度範囲(77.5–85.5°C)より狭く、低温貯蔵後の方が収穫直後に比べ、温度範囲は僅かに狭くなる傾向を示した。Suzukiら¹⁴⁾はリン含量の異なる9品種の馬鈴薯澱粉について、RVAによる粘度特性値を調べた結果、最高粘度、最低粘度、ブレイクダウン、粘度上昇温度とリン含量との間に高度な正の相関のあることを報告している。しかし、本研究では、粘度特性値とリン含量との間に明らかな相関はみられなかった(データは示さない)。

6. DSCによる熱特性

Table 3にみられるように、糊化開始温度と糊化ピーク温度は、RVAによる粘度特性測定結果に比べ大きく下回っていた。糊化開始温度、糊化ピーク温度および糊化終了温度を品種間で比較したところ、小粒子澱粉でリン含量が高いインカレッドは、最も高い温度を示し、男爵は逆に低温であった。糊化エンタルピーは、インカレッドが収穫直後および低温貯蔵後において、5品種中で最高の値を示した。また、各試料とも低温貯蔵により、糊化終了温度と糊化エンタルピーの微増と、糊化ピーク温度が僅かに減少する傾向を示した。澱粉の熱特性には、リン含量やアミロース/アミロペクチン含有比、鎖長、粒径等の影響が大きいと考えられ、今後より詳細な分子構造の解明による検討が必要である。

要 約

5品種の馬鈴薯を4°Cで貯蔵し、単離された澱粉の物理

Table 2. Pasting properties of starches from potatoes stored at 4°C.

Variety	Storage period (Days)	Pasting temperature (°C)	Peak viscosity (RVU)	Temperature at peak viscosity (°C)	Breakdown (RVU)
Inka-no-mezame	0	72.8	230	85.5	104
	241	71.9	256	81.4	133
Inka Red	0	73.6	285	81.4	165
	230	73.5	288	84.7	146
Kitamurasaki	0	71.0	323	78.2	216
	230	71.1	324	77.5	211
Danshaku	0	71.1	232	84.6	127
	253	71.2	265	80.2	153
Kitahime	0	71.9	311	79.0	206
	218	71.9	306	80.7	192

Table 3. Thermal properties of starches from potatoes stored at 4°C.

Variety	Storage period (Days)	Onset temperature (°C)	Peak temperature (°C)	Conclusion temperature (°C)	ΔH (J/g)
Inka-no-mezame	0	65.2	68.6	79.9	16.4
	241	64.8	67.9	81.0	17.7
Inka Red	0	66.9	71.1	81.8	17.1
	230	67.2	70.8	84.5	18.1
Kitamurasaki	0	63.9	67.0	78.3	16.1
	230	63.1	66.5	82.5	16.9
Danshaku	0	63.7	66.5	77.5	16.4
	253	63.8	66.5	79.7	17.6
Kitahime	0	63.9	67.6	77.5	16.0
	218	64.5	67.5	80.1	17.8

化学特性の変化から、澱粉の品質に及ぼす低温貯蔵の影響について検討した。平均粒径とリン含量は、貯蔵とともにほとんどの品種で減少傾向がみられ、馬鈴薯を長期間低温で貯蔵することにより、澱粉粒が酵素による分解を受け小粒化することが示唆された。しかし、青価は低温貯蔵中に増加することから、澱粉粒外側のアミロペクチンが糖化分解を受けやすいと思考された。膨潤度および溶解度は、リン含量や、アミロース/アミロペクチン含量比などの影響が大きいと推察されたが、変動幅が小さく貯蔵による一定の傾向は認められなかった。RVAによる粘度特性に関して、インカレッドとインカのめざめは、他の品種よりも高い粘度上昇温度を示した。また、低温貯蔵により、品種間の粘度上昇温度の差が、僅かに小さくなる傾向がみられた。DSCによる熱特性値は、インカレッドが高温域に、男爵が低温域にあった。低温貯蔵中に、糊化エンタルピーと糊化終了温度の微増と、糊化ピーク温度の僅かな減少が認められた。

本研究は、文部科学省の平成13年度科学技術振興調整費による先導的研究等の推進「乳酸生成糸状菌による農産加工副産物利用技術の開発」の一環として実施したものである。

文 献

- 1) 農林水産省食料需給表 www.kanbou.maff.go.jp/www/fbs/fbs-top.htm
- 2) 農林水産省生産出荷統計：平成15年産ばれいしょの都道府県別作付面積 www.maff.go.jp/soshiki/nousann/datasu/bnensan.xls
- 3) 農林水産省生産局特産振興課いも類班：ジャガイモの用途別需要の推移 www.maff.go.jp/soshiki/nousan/imo/datasu/byoutobetsu.xls
- 4) 坂村貞雄, 檜作 進, 野田万次郎, 藤巻正生, 小田切敏, 中林利郎：炭水化物資源の利用。「農産物利用学」, 朝倉書店, 東京, pp. 8-17, (1981).
- 5) 田端司郎, 檜作 進：澱粉中のリンについて. 澱粉科学, 22, 27-39 (1975)
- 6) 高橋禮治：でん粉製品の知識. 幸書房, 東京, pp. 26-27 (1996).
- 7) Y.S. Kim, D.P. Wiesenborn, P.H. Orr and L.A. Grant: Screening potato starch for novel properties using differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.*, 60, 1060-1065 (1995).
- 8) 杉本温美, 山下安代, 堀 育美, 阿部一博, 不破英次：生育段階の異なるジャガイモ澱粉の性質について. 応用糖質科学, 42, 345-353 (1995).
- 9) 古館明洋, 山神正弘, 目黒孝司：ばれいしょでん粉の品質に及ぼす施肥・収穫時期・塊茎サイズの影響. 北農, 69, 12-16 (2002).
- 10) N.S. Sabiniano, K. Ishibashi, K. Hironaka and K. Yamamoto: Effect of storage period and temperature on some properties of potato starch. *J. Soc. Agric. Struct.*, 25, 141-146 (1994).
- 11) N.S. Sabiniano, K. Ishibashi and K. Hironaka: Effect of low-temperature storage on some properties of potato starch. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, 42, 815-819 (1995).
- 12) 日本応用糖質科学会北海道支部：馬鈴しょ澱粉工場の分析法, 日本応用糖質科学会北海道支部, 札幌, pp. 24-26 (1997).
- 13) 高木 豊：生化学領域における光電比色法 (各論2), 化学の領域増刊, 南江堂, p. 21 (1964).
- 14) A. Suzuki, K. Shibamura, Y. Takeda, J. Abe and S. Hizukuri: Structures and pasting properties of potato starches from Jaga Kids Purple '90 and Red '90. *J. Appl. Glycosci.*, 41, 425-432 (1994).
- 15) T. Noda, S. Tsuda, M. Mori, S. Takigawa, C. Matsuura-Endo, N. Hashimoto and H. Yamauchi: Properties of starches from potato varieties grown in Hokkaido. *J. Appl. Glycosci.*, 51, 241-246 (2004).
- 16) J. Jane and J.J. Shen: Internal structure of the potato starch granule revealed by chemical gelatinization. *Carbohydr. Res.*, 247, 279-290 (1993).
- 17) C. Takeda, Y. Takeda and S. Hizukuri: Physicochemical properties of lily starch. *Cereal Chem.*, 60, 212-216 (1983).
- 18) Y. Takeda and S. Hizukuri: Location of phosphate groups in potato amylopectin. *Carbohydr. Res.*, 102, 321-327 (1982).
- 19) 杉本温美, 山下安代, 鈴木陸代, 森下正博, 不破英次：貯蔵中のカボチャ澱粉の性質について. 応用糖質科学, 45, 33-39 (1998).
- 20) R. F. Tester and W. R. Morrison: Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chem.*, 67, 551-557 (1990).
- 21) Q. Liu, E. Weber, V. Currie and R. Yada: Physicochemical properties of starches during potato growth. *Carbohydr. Polym.*, 51, 213-221 (2003).
- 22) R. Hoover: Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. *Carbohydr. Polym.*, 45, 253-267 (2001).