馬鈴薯澱粉粒に及ぼすマイクロ波照射の影響

萩原滋子*, 江崎君子**, 西山浩二***,
北村進一***, 久下 喬***

(昭和 60 年 7 月 3 日受理)

Effect of Micro-Wave Irradiation on Potato Starch Granules

Shigeko HAGIWARA,* Kimiko ESAKI,** Kōji NISHIYAMA,***
Shinichi KITAMURA*** and Takashi KUGE**** *Department of Food Science, *** Department of Agricultural
Chemistry, Kyoto Prefectural University
(Shimogamo, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan)*** *Department of Food Science, Kyoto Women's University
(Imakumano, Higashiyama-ku, Kyoto 605, Japan)*

The effect of micro-wave irradiation at 2,450 MHz on potato starch was studied. The irradiation was carried out on the starch in a closed test tube at various temperatures (final temperatures, 85–150°C) and at various moisture levels (moisture contents of starch, 5–25%).

In contrast to the treatment by conductive heating (heat-moisture treatment), which changes the “B” X-ray diffraction pattern of potato starch to the “A” pattern, the micro-wave heating does not cause such transition, but weakens the sharpness of the pattern showing the increase of amorphous region. The sharpness of B-crystalline peaks of the treated starches was partially recovered by steeping in water. On the other hand, the gelatinization properties of micro-wave irradiated starches were similar to those of the heat-moisture treated starch.

The susceptibility of starch to the amylases (α -amylase, glucoamylase) was found to be increased greatly by micro-wave irradiation in parallel with the increase of the adsorption capability to amylases.

1. 緒 論

食品工業をはじめ、一般家庭にまで広く普及しているマイクロ波加熱方式は、高周波電場内に置かれた誘電体の急激な双極子の配向分極に起因する自己発熱の現象を積極的に加熱目的として利用するものである。したがって、従来の外部熱源からの熱エネルギー伝導による加熱方式とは異なった加熱特性が得られ^{1,2)}、加熱対象物質に伝導加熱で発現する熱効果とは相違した変質、変性の

生じる場合のあることがよく知られている。澱粉においては、電子レンジ加熱後のパンの硬化現象、照射糊化澱粉の老化促進、その他、調理加工などの面から澱粉特性に関する作用効果が検討されている³⁻⁶⁾。

本報は、伝導加熱方式による湿熱処理で多くの興味のある挙動を示す馬鈴薯澱粉粒を照射対象に用い、マイクロ波照射の澱粉粒に対する影響を、照射前の試料含水量（初期含水量とする）および試料が照射によって到達する温度（照射処理温度とする）あるいは時間との関係に基づきに検討した結果である。

2. 実験方法

1) 試 料

澱粉 馬鈴薯およびトウモロコシの澱粉粒（日澱化

* 京都府立大学生活科学部食物学科（606 京都市左京区下鴨半木町）

** 京都女子大学家政学部食物学科（605 京都市東山区今熊野北日吉町）

*** 京都府立大学農学部農芸化学科（606 京都市左京区下鴨半木町）

学より供与)を種々の相対湿度(0, 35, 75, 100%)に調湿した雰囲気中で含水平衡とし、照射試料に用いた。なお、各試料澱粉粒の初期含水量は照射操作直前に測定して決定した。

酵素 *Bacillus subtilis* α -amylase(4 $\times$ crystallized)(BLA と略記) および *Porcine pancreas* α -amylase(2 $\times$ crystallized suspension in 2.9 M NaCl)(PPA と略記)は Sigma, *Rhizopus* glucoamylase(Grade I)(GA と略記)は Toyobo の市販品を使用した。

2) マイクロ波照射装置

家庭用電子レンジ(ゼネラル BE-418: 2450 MHz, 出力 450 W)を使用した。

3) 照射澱粉粒の試料調製

耐圧ガラス製反応管(耐圧ガラス工業社製 液化ガス採取管 A-3 型)に一定量の試料を入れ、密封状態で照射操作を行った(Fig. 1)。

照射にあたって、試料澱粉粒に含まれる水の一部分は加熱に伴って遊離・液化される。この熱水と澱粉粒の接触をできるだけ避けるため、試料とする澱粉粒はあらかじめ円筒濾紙に詰め、これを反応管に挿入した(対照として、開放系による照射を行う場合には、円筒濾紙に詰めた試料を反応管に挿入することなく電子レンジ内にセットした)。

照射下の試料温度測定は、試料の中心部にステンレスで保護した熱電対を挿入し、レコーダーに接続して行った。

照射に伴う試料の昇温速度は、Fig. 2 に示すごとく含水量の影響を受けた。したがって、試料中心部の温度が照射によって室温から所要の温度に達した時点で操作を中止することにし、この照射終了時の温度を照射処理温度と定めた。照射後の試料はただちに反応管より取り出し、室温に放冷後、相対湿度 35% のデシケーター中に保存し、以後の各種測定に供した。

4) X 線回折

X 線ディフラクトメーター(理学電機社製 RAD 型)を用い、相対湿度 75% デシケーター中で調湿した澱粉粒試料を測定した。X 線源: nickel-filtered Cu-K α radiation, 発生条件: 35 kV, 25 mA, 走査速度: 1 $^{\circ}$ (2 θ)/min で 3 $\sim$ 30 $^{\circ}$ 範囲の記録を行った。

5) 顕微鏡観察

光学顕微鏡(オリンパス POS 型)および走査型電子顕微鏡(日本電子製 JSM-T200)を使用した。

光顕用検体は、スライドガラス上の澱粉粒試料に希薄ヨウ素水溶液(I $_2$ 0.01%, KI 0.1% を含む)を滴下し

Fig. 1. Diagram of irradiating apparatus.

Fig. 2. Temperature rises of starches having the indicated moisture contents by micro-wave irradiation in a closed system.

て呈色後、標準および偏光による同一検体の観察を行った。また、電顕用検体は、澱粉粒試料を粉体のまま両面テープで試料台に固定し、イオンスパッターリング(日本電子製 JFC-1000)で 100 $\sim$ 200 Å の厚さに金蒸着し、10 kV の加速電圧で観察した。

6) 含水量測定

試料澱粉粒の初期含水量、照射澱粉粒の水分量は赤外線水分計(Kett F-1A 型)により測定した。

7) 膨潤力および溶解度の測定

試料澱粉粒 50 mg を目盛付小形試験管に入れ、水 10 ml を加えて所定温度の恒温槽中で 30 分間試料が沈降しない程度の攪拌を続けたのち、1 晩室温に放置したときの沈降容積を読み取り、未膨潤粒との体積比を膨潤力として示した。また、溶解度は、膨潤操作後の各試料の上澄液を遠心分離し、水中に溶出した糖量をフェノール・硫酸法で測定して算出した。

8) 熱糊化特性

ビスコグラフ (Brabender 社) による測定は、馬鈴薯澱粉 4%, トウモロコシ澱粉 6% の試料濃度で行い、フォトペーストグラフ (平間製 ART-P-1) については、馬鈴薯澱粉 0.1%, トウモロコシ澱粉 0.3% の試料濃度によって測定した。

9) 冷水可溶化量の測定

試料澱粉粒 200 mg に水 4 ml を加え、20~40℃ の各恒温で 2 時間の振とう操作後、遠心分離し、上澄液のフェノール・硫酸法による糖濃度測定から求めた。

10) 分子鎖長分布

試料澱粉粒の 30℃ における水可溶性成分の分子量分布を Sepharose CL-4B 充填カラムのゲル濾過法によって調べた。溶媒には 0.02% の NaNO_3 を含む 1 mM HEPES 緩衝液 (pH 7) を用い、流速 26 ml/hr, 40℃ で溶出した。なお、試料は窒素気流中で 1 N NaOH 水溶液中 (2 mg/ml) に 1 昼夜放置、溶解後 HCl で中和したものであり、各画分の糖濃度はフェノール・硫酸法で決定した。

11) 酵素に対する被消化性および吸着能

被消化性は、試料澱粉粒 100 mg を酵素濃度約 50 unit* を含む所要緩衝液 50 ml 中に分散し、反応温度 37℃ において分解可溶化する全糖量および還元糖量の経時変化をフェノール・硫酸法、Somogyi-Nelson 法によりそれぞれ追跡した。緩衝液は、使用酵素が GA の場合は 0.02 M 酢酸緩衝液 (pH 4.8), BLA および PPA の場合は 0.02 M CaCl₂ を含む 0.02 M HEPES 緩衝液 (pH 6.4) を用いた。

吸着能については、試料澱粉粒 100 mg を各種濃度の酵素を含む (40~120 mg/l) 4℃ の緩衝液 5 ml 中に分散し、30 分間軽く振とうを続け吸着操作したのち、母液中の酵素残量を求め、吸着等温曲線を作成して比較検討した。なお、吸着における pH 効果を調べた結果、pH 5~7 の範囲では影響が少ないため、pH については上記の消化分解反応と同一条件で吸着操作を行った。また、このときの酵素液濃度の測定は 280 nm 紫外吸収波長による酵素タンパク量で求めた ($E_{280}^{1\%}$: GA 15.4, PPA 24.1, BLA 25.6)⁷⁾。

3. 結果および考察

1) X 線回折図形の変化

まず、照射澱粉粒の X 線回折による検討を試みた (Fig. 3)。A は、照射処理温度の効果を一定含水量 (25%) の馬鈴薯澱粉粒について調べた回折図形を比較したものであり、B は、試料澱粉粒の初期含水量の関与を一定照射処理温度 (120℃) によって調べたものである。

照射処理温度の上昇に伴い、また、初期含水量の多いものほど、図形変化が顕著になる。

一般に、B 形 X 線回折図形を示す馬鈴薯の生澱粉粒は湿熱処理によって、高温安定形であるトウモロコシ澱粉粒の示す A 図形に移行することはよく知られている (Fig. 4-1, 2, 2' 参照)。そして、この現象は澱粉粒中の結晶の融点に近い温度で容易に発現する⁸⁾。

しかし、このマイクロ波照射によって加熱した馬鈴薯澱粉粒の図形は Fig. 3 に示すごとく、全域にわたる回折強度の低下と回折線 1 の消失は明らかに認められるが、回折線 4 の分裂 (4a, 4b) は現われず、分裂回折線 6a, 6b は比較的安定に残留する。この図形変化はいずれの照射条件にも認められ、湿熱処理澱粉粒にみられる A 図形への移行過程を示す C 図形への変換が認められない。

なお、ここに示さなかったが、対照として行った開放系で照射処理した澱粉粒には図形の変化はほとんど現われなかった。また、A 図形を示すトウモロコシ澱粉粒の場合は密封系、開放系のいずれの照射処理に対しても X 線図形の変化は認められなかった。

ところで、マイクロ波加熱では照射操作を中断すれば被照射物体の発熱現象も同時に中断消失する。しかし、その後の密封反応管内は、新たに、照射によって含水量を減少した被照射澱粉粒とこのときに離脱した遊離水との間で高温水蒸気中における湿熱処理と類似した状況になると考えられる。そこで、試料澱粉粒を所要温度に達するまで照射したのち、照射操作を中断し、そのときの温度を維持する目的で数秒間の照射を継続的に数回繰り返し、20 分間の恒温を保って得た処理澱粉粒の X 線回折を行った。この結果、興味深いことに、A 図形への移行が認められないばかりでなく、この後処理によって照射澱粉粒の図形はもとの生澱粉粒 B 図形に復元の傾向を示した。このことを確認するために照射澱粉粒を飽和吸水させ、再度 X 線回折を試みた。Fig. 5 に初期含水量 17% および 25% の澱粉粒を 150℃ まで照射したのち、室温の水に 1 晩分散させた各照射澱粉粒の吸水後処理に

* 国際単位に準じ、最適条件下 (上記条件) 可溶性澱粉に作用し、1 分間に 1 μmol の変換を触媒する酵素量を 1 unit とする。

Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of irradiated potato starch granules.

A: Effect of irradiation temperatures (initial moisture content, 25%).

B: Effect of initial moisture contents in starch granules (irradiated temperature, 120°C).

よる図形変化を示す。いずれの図形にも復元の傾向が認められ、とりわけ、初期含水量の少ない照射澱粉粒にこの効果が大きく現われる。このことは、マイクロ波加熱が結晶水を急速に脱離させる結果ではないかと考えられる。

2) 顕微鏡観察

走査型電子顕微鏡による照射澱粉粒の検鏡からは生澱粉粒との外観の相違を認めることはできなかった。しかし、光学顕微鏡観察によると、照射によって生じる膨潤変形は無視できるが、ヨウ素親和性に異状が認められるとともに、粒の各ハイルムの位置に溶解した跡のような像が現われる。すなわち、生澱粉粒が希薄ヨウ素水溶液に対して均一に呈色（青紫色）するのに対し、照射澱粉粒には呈色の不均一性が生じ、組織崩壊を示す青色粒が出現する反面、全くヨウ素親和性を示さない不染粒が数多く認められ、粒内のアミロース・ヨウ素複合体の形成を困難にする何らかの変化が生じたことを示唆する。そして、この現象は、初期含水量が多く、照射処理温度の高い澱粉粒に関して顕著に観察される。しかし、ハイルムに発生する損傷との関連はないようである。また、青

色粒はもちろん、ハイルムの損傷部分の複屈折性は消失している。

3) 澱粉粒の諸物性の変化

澱粉粒の照射直後の脱水量を知ることは困難であるが、放冷後の見掛けの残留含水量はいずれの場合も約5%程度を示した。これらの照射澱粉粒を各種の相対湿度雰囲気中に保持することにより吸湿させ、平衡水分量を求めた。この結果、初期含水量が多く、照射処理温度の高いものほど、粒の吸湿性が低下し、水分の保持能力の大きな減少が認められた。Fig. 6 に、含水量17%の澱粉粒を各種温度に照射した場合の照射澱粉粒の吸湿状態を示す（b図中の○印は生澱粉粒の吸湿結果を示す）。

Fig. 7 は、照射後の澱粉粒に現われる膨潤力と溶解性の低下を初期含水量25%の澱粉粒について120°Cおよび150°Cに照射処理した場合の例で示したものである。照射処理温度の上昇とともに膨潤力および溶解度は減少する。

Fig. 8 には、Fig. 7 と同様、初期含水量の高い澱粉粒を試料とした場合の熱糊化特性に対する照射効果を示す。この例にみられるごとく、照射処理温度を高くした澱粉

Fig. 4. Comparison of X-ray diffraction diagrams of native corn starch granules with heat-moisture treated and irradiated potato starch granules.

Native corn starch granules(1).

Heat-moisture treated potato starch granules: initial moisture content, 27%; treatment temperature, 120°C; treatment period, 1 hr(2); treatment period, 2 hr(2').

Irradiated potato starch granules(3): initial moisture content, 25%; treatment temperature, 120°C.

Fig. 5. The changes of X-ray diffraction diagrams of potato starch granules by steeping with water after irradiation.

a: Irradiated granules: initial moisture content, 25%; irradiation temperature, 150°C.

a': After steeping of a.

b: Irradiated granules: initial moisture content, 17%; irradiation temperature, 150°C.

b': After steeping of b.

Fig. 6. Moisture sorption of native and irradiated potato starch granules at room temperature.

a: Moisture sorption isotherms of native (○) and irradiated (●) potato starch granules: irradiation temperature, 150°C; initial moisture content, 17%.

b: The effect of the irradiation temperature on moisture sorption capacity at various relative humidities. ○, native

Fig. 7. Swelling (a) and solubilization (b) patterns of native and irradiated potato starch granules at temperatures indicated.

Initial moisture content, 25%.

Fig. 8. Brabender amylograms and photopastagrams of native and irradiated potato starch granules at temperatures indicated.

Initial moisture content, 25%.

粒ほどビスコグラムのピーク粘度は高温側にシフトしながら急激な減少を示す。また、ブレイクダウンが小さくなり、最終粘度は増加の傾向をとる。そして、150°C の高温照射澱粉粒においては粘度上昇がほとんど認められなくなる。フォトペーストグラムの透光度変化もこれに準じ、150°C の高温照射試料の透光度上昇は10%であった。

4) 分子鎖長分布

マイクロ波照射によって澱粉粒の冷水可溶性成分は若干増加する (Table 1)。

この照射澱粉粒と湿熱処理澱粉粒の各冷水可溶性成分のゲル濾過法による溶出パターンを Fig. 9 に示す。こ

れによると、照射作用を受けて生じた冷水可溶性成分の分子は湿熱処理で生じる冷水可溶性成分の分子より小さく、アミロースを分子量マーカーとして 5.5×10^3 付近に分子量画分のピークを現わす。なお、水不溶性成分については両者間の相違は認められなかった。

5) アミラーゼに対する挙動

馬鈴薯澱粉粒のアミラーゼに対する被消化性は照射処理によって促進され、この傾向は澱粉粒の初期含水量の増加および照射処理温度の上昇に伴って増大する。

初期含水量 25% の澱粉粒を 150°C まで照射した照射澱粉粒 100 mg に約 50 unit の酵素を 24 時間作用させた場合の全糖量測定による分解率は、 α -アミラーゼ

Table 1. Amounts of water-soluble extracts from irradiated potato starch granules (%).

Sample	Temperatures of extract water			
	20°C	30°C	40°C	50°C
Native	0.01	0.01	0.02	0.09
Irradiated starch				
Initial moisture content, 25%; irradiation temperature, 120°C	0.04	0.09	—	0.27
Initial moisture content, 25%; irradiation temperature, 150°C	0.24	0.30	0.35	0.34
Heat-moisture treated starch				
Initial moisture content, 27%; treatment temperature, 120°C; treatment period, 15 min	—	0.13	0.22	0.32

Fig. 9. Elution patterns of cold water-soluble (at 30 °C) fractions from irradiated and heat-moisture treated potato starch granules on Sepharose CL-4B column.

a: The pattern of irradiated starch: initial moisture content, 25%; irradiation temperature, 120°C.

b: The pattern of heat-moisture treated starch: initial moisture content, 27%; treatment temperature, 120°C; treatment period, 15 min.

(PPA) 80%, グルコアミラーゼ (GA) 23% であった (Fig. 10). このときの生澱粉粒の分解率はおおの 6% および 2% である。また、同時に測定した還元糖生成率 (グルコースとして) は 26% および 22% (生澱粉粒 1% および 1.7%) を示した。

ところで、一般に、生澱粉粒の被消化性はアミラーゼの澱粉粒に対する吸着量と比例関係に現われるといわれている⁹⁾。そこで、照射澱粉粒の酵素吸着能を調べた。

Fig. 11 は、生澱粉粒と照射澱粉粒 (初期含水量 25%, 照射処理温度 150°C) の 4°C におけるアミラーゼ (BLA,

Fig. 10. Digestion patterns of irradiated potato starch granules with glucoamylase and α -amylase.

Irradiated starch granules: irradiation temperature, 150°C.

Test conditions: starch 100 mg with amylase 50 units/50 ml, temperature, 40°C.

▲, GA, pH 4.8, (0.02 M acetate buffer); ●, PPA, pH 6.4 (0.02 M HEPES buffer containing 0.02 M CaCl_2).

PPA, GA) 吸着能を比較したものである。なお, Table 2 に, Fig. 11 の Langmuir プロットから澱粉粒の酵素飽和吸着量を算出して示した。

Fig. 11. Langmuir's plots of amylase sorption on irradiated potato starch granules.

Test conditions: starch 100 mg in amylase solutions of 5 ml, sorption temperature, 4°C; sorption time, 30 min.

--- irradiated starch: irradiation temperature, 150°C; initial moisture content, 25%. — native.

1, 1': BLA, 2, 2': PPA, pH 6.4 (0.02M HEPES buffer containing 0.02 M CaCl₂). 3, 3': GA, pH 4.8 (0.02 M acetate buffer).

Table 2. The maximum absorbance values of amylases on the irradiated potato starch granules at 4°C.

Amylase	Native	Irradiated starch granules* (mg/g)
BLA	1.42	7.64
PPA	1.78	12.5
GA	2.94	4.17

* Initial moisture content, 25%; irradiation temperature, 150°C.

澱粉粒は照射処理によっていずれの酵素に対しても吸着量を増加する。しかし、このとき、照射前後の澱粉粒には酵素の種類によって吸着能の変化に差を生じる。すなわち、生澱粉粒の場合には BLA<PPA<GA であるのに照射後の澱粉粒では GA<BLA<PPA と順位が変わる。そして、PPA の吸着量が顕著に増加するのに対し GA の増大は小さい。

一方、開放系の照射処理ではほとんど被消化性は変化しない。

また、トウモロコシ澱粉粒への照射効果は密封系の処理によっても被消化性の向上はみられず、むしろ、初期の分解速度は抑制された。

4. 結 論

以上、密封系の生澱粉粒をマイクロ波照射により加熱処理（誘電加熱）した場合、照射澱粉粒に現われる物性および酵素消化性への影響は、湿熱処理（伝導加熱）を施した澱粉粒のそれと基本的にはほぼ同様の傾向を示した。しかし、X 線回折像には湿熱処理の場合とは異なる図形変換がみられ、馬鈴薯澱粉粒の結晶構造に伝導加熱と相連した照射による影響が現われる。

ところで、初期含水量を多くした澱粉粒を高温にまで照射した場合ほど顕著に現われるこの変換図形は、その後の吸水操作によってもとの未照射澱粉粒の図形（B 図形）に復元の傾向を示し、とくに、この復元の現象は、初期含水量の少ない澱粉粒の照射に強く認められる。このことから、マイクロ波の選択加熱特性が結晶水の脱離に有効に作用し、急速な系外への水分子放出を助成することで、結晶構造の崩壊（または、A 図形への変換）が弱められるのではないかと考えられる。

なお、澱粉粒を湿熱処理する場合、25% 含水量の澱粉粒は 150°C で容易に融解する¹⁰⁾にもかかわらず、マイクロ波照射では同じ温度のもとで粒の融解は起こらない。これは、照射によって引き起こされる急速加熱のために、粒内に存在する水の脱離が活発となり、含水量をきわめて急速に減少させ、澱粉粒の融解温度を高温側に導く結果と考えられる。したがって、密封系の照射処理の場合においても、粒自身は含水を抽出され乾熱方向に向かうと理解される。しかし、物性をはじめ酵素に対する被消化性に関しては湿熱処理澱粉粒に準じた挙動を示し、単に脱水状態を促進するのみでなく、照射条件の選択によって湿熱処理効果と同様の变化を効率よく発現しうることとは興味深い。

5. 要 旨

馬鈴薯澱粉粒に対するマイクロ波照射 (2450 MHz) の影響について密封系反応管を用い、照射前の試料含水量 (5~25%) および照射処理温度 (到達温度 85~150°C) との関係に基づき検討した。

馬鈴薯澱粉粒は、伝導加熱方式の湿熱処理によって、X線回折像を B 図形から A 図形に変換するのに対し、マイクロ波照射によって加熱した場合は、全域にわたる回折強度の低下は認められるが A 形図形の図形変換とは異なる図形を示す。そして、このときの変換図形は、照射澱粉粒の吸水後処理によって B 形図形に復元の傾向を示す。

一方、照射澱粉粒の糊化物性は、基本的に湿熱処理澱粉粒のそれと同様の傾向を示す。

また、アミラーゼ (α -アミラーゼ, グルコアミラーゼ) に対する感受性を調べた結果、照射澱粉粒は未照射澱粉粒に比べ大きく向上し、アミラーゼの吸着量の増加も認められた。

文 献

- 1) 中村 仁:「高周波加熱」, 恒星社厚生閣, 東京 (1970).
- 2) 松本伍良, 山浦逸雄: 電気学会雑誌, **91**, 8 (1971).
- 3) 肥後温子, 島崎通夫, 野口 駿, 中沢文子: 家政誌, **34**, 474 (1983).
- 4) 内島幸江, 栗原泰子: 家政誌, **28**, 95 (1977).
- 5) 露木英男, 首藤 厚:「食品のマイクロ波加熱」, 建帛社, 東京, p.9 (1974).
- 6) C. C. TSEN, P. R. K. REDDY and C. W. GEHRKE: *J. Food Sci.*, **42**, 402 (1977).
- 7) 日本生化学会編:「生化学データブック I」, 東京化学同人, 東京, p.698 (1979).
- 8) 久下 喬, 北村進一: 澱粉科学, **32**, 65 (1985).
- 9) 上田誠之助: 澱粉科学, **25**, 124 (1978).