


 解説

高圧処理澱粉の示差走査熱量分析

山本和貴, 川井清司, 深見 健

(受取日: 2008年11月25日, 受理日: 2008年12月18日)

Differential Scanning Calorimetry of Starch Treated with High Hydrostatic Pressure

Kazutaka Yamamoto, Kiyoshi Kawai, and Ken Fukami

(Received November 25, 2008; Accepted December 18, 2008)

Starch granule is partially crystalline. The crystalline parts can be melted upon heating in the presence of excess water, accompanying swelling and disintegration of the granule. This phenomenon is termed heat gelatinization, or simply, gelatinization. Starch can be gelatinized in the presence of water also by high hydrostatic pressure (HHP) treatment, and the phenomenon is referred to as pressure gelatinization. Pressure gelatinization as well as heat gelatinization can be analyzed by differential scanning calorimetry (DSC). Enthalpy change upon gelatinization (ΔH_{gel}) of the amount of ungelatinized part is used to evaluate pressure and heat gelatinizations in DSC analysis. Retrogradation (formation of new crystals from gelatinized starch) can be observed immediately after HHP treatment of starch. This phenomenon is specifically referred to as rapid retrogradation. Rapid retrogradation can be evaluated by enthalpy change upon melting of retrograded starch crystals (ΔH_{retro}). Despite intensive studies on HHP treatment of starch, conditions to achieve pressure gelatinization and rapid retrogradation have not been understood sufficiently, due to limited experimental data in terms of starch content, treatment pressure, and so forth. In this manuscript, based on our results, by DSC in wide ranges of starch content and treatment pressure, thermal properties of HHP-treated potato starch will be reviewed.

Keywords: DSC; high hydrostatic pressure; starch; state diagram

1. はじめに

数百 MPa (数千気圧) の高圧力 (high hydrostatic pressure: HHP) が食品を含む生物素材に及ぼす影響についての研究は, 19 世紀末から始まり, 高圧処理による牛乳の保存性¹⁾に始まり, 卵白の凝集,²⁾ 野菜・果実の保存中の微生物挙動³⁾等の報告が知られる。その後も生物素材を対象とした高圧処理研究は進められたが, 1987 年に食品加工へ

の高圧力利用が提唱⁴⁾されて以来, 高圧処理が食品成分に及ぼす影響に関する研究の数は飛躍的に増大した。食品高圧加工技術は, 非熱的に (加熱をせずとも) 微生物を不活性化することができる。また, 食品成分の化学結合に及ぼす影響を抑えつつ, つまり色, 香り, 栄養成分, 機能性成分を保持しつつ, 澱粉やタンパク質を変性させて新たな食品物性が付与可能であることから, 高品質食品の革新的な加工技術として注目を集めている。⁵⁾

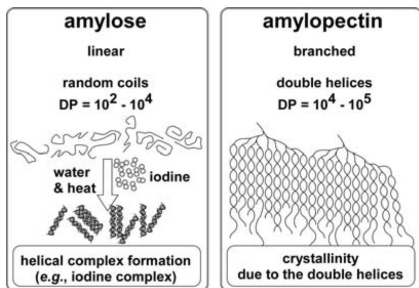


Fig.1 Amylose and amylopectin.

澱粉⁶⁾は、食品の主要成分の一つであることから、食品高圧加工の研究において報告が多く見られる。

澱粉は、陸上植物の組織に普遍的に豊富に存在する貯蔵物質で、エネルギー源となる栄養成分として重要な食品成分である。また、澱粉は水と加熱すると糊となるため、食品産業では食品の増粘剤として、製紙業等では段ボールなどの接着剤として利用されている。日本、韓国、中国では、水に懸濁すると沈澱する粉であることに、その名の由来があるが、英語では starch, 独語では Stärke で、いずれも「洗濯物に糊をつける」意味を持つ。仏語では amidon であるが、これは「白を使わずに得られる」ことに由来する。たしかに馬鈴薯を刻んで水にさらしただけで馬鈴薯澱粉の沈澱が得られる。

澱粉粒子は水に不溶の小粒子で、植物の種類毎に特徴ある形状をしている。澱粉粒子には粗密の層状構造の中心にハイラム (hilum : 澱粉粒心, 形成核) と呼ばれる部分があり、表面の穴からチャンネルを介してハイラムまで繋がっているとも言われている。澱粉粒子を構成する分子は、 α -D-グルコースを唯一の構成単位とするグルコースポリマー (ホモグリカン) であり、 α -1,4 結合した直鎖状のアミロースと、 α -1,4 結合の直鎖部分のみならず α -1,6 結合によりグルコースオリゴマーもしくはポリマーが様々に分岐して房状となったアミロペクチンとから構成される (Fig.1)。アミロースはヨウ素と複合体を形成して濃青色に発色し、一方、アミロペクチンは、その分岐短鎖同士が二重螺旋構造をとって会合し、その螺旋が更に束をつくって微結晶領域を構成すると言われている。植物種によってこれら分子の構造は多種多様であり、アミロースの鎖長及び含有量、アミロペクチンの分岐鎖の長さ及び数によって澱粉の特性は異なる。アミロースが欠損した澱粉はモチのような性質を示し、waxy (ワキシー) と呼ばれ、例えば餅米澱粉は waxy rice starch (または glutinous rice starch) と呼ばれる。植物起源の異なる澱粉の粉末広角 X 線回折を測定すると、その回折図形から大まかに三種類に分類され、トウモロコシ澱粉に代表される A 形、馬鈴薯澱粉に代表される

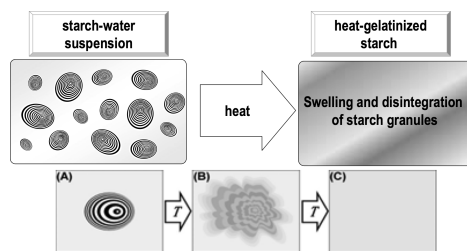


Fig.2 Heat gelatinization of starch. When starch granules are heated in the presence of water (A), they swell with their granular shapes disintegrated (B) and change into sol or gel (C).

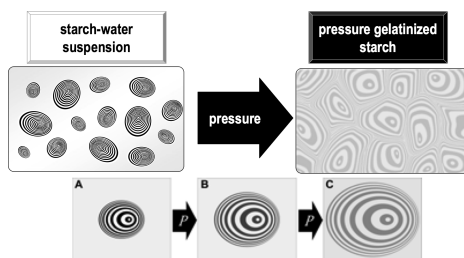


Fig.3 Pressure gelatinization of starch. When starch granules are treated with high hydrostatic pressure in the presence of water (A), they swell with their granular structure retained (B). The granular properties can be kept even after complete gelatinization (C).

B 形、これらの二つの中間的な図形を示す C 形がある。アミロペクチンの分岐等、その分子構造についての知見は集積されつつあるが、X 線回折図形の違いを十分に説明できるまでには至っていない。また、澱粉粒子の三次元構造に至っては各種モデルが提案されているが、確定した粒子構造は示されていない。

澱粉は水の共存下で加熱すると秩序-無秩序転移により不可逆的に変化し、澱粉粒子が膨潤して崩壊し、糊になる。これは糊化 (gelatinization) あるいは熱糊化 (heat gelatinization) と呼ばれる (Fig.2)。一方、澱粉-水混合物を高圧力で処理するとやはり糊が得られる。これを圧力糊化 (pressure gelatinization) と呼ぶ。圧力糊化においては、処理条件にもよるが、完全に糊化した状態でも、粒子形状は変形しつつも保持されることが知られている (Fig.3)。糊化には水の存在が不可欠であり、完全に水和して糊化するためには、グルコース 1 分子あたり 14 分子以上の水 (重量分率: 約 61 %w/w) が必要⁷⁾とされている。一旦

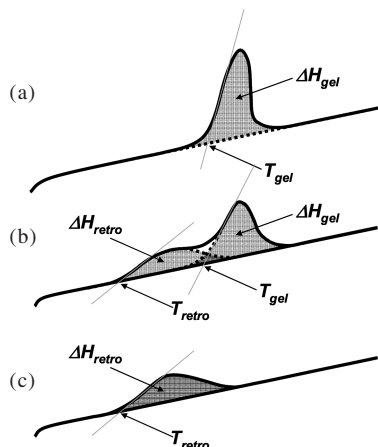


Fig.4 Characteristics of DSC curves for starch. (a) gelatinization peak induced by the melting of starch crystals: ΔH_{gel} , gelatinization enthalpy (change); T_{gel} , onset temperature of gelatinization. (b) overlapped gelatinization peak and melting peak for partly gelatinized and retrograded starch. (c) melting of retrograded starch: ΔH_{retro} , enthalpy (change) for melting of retrograded starch crystals; T_{retro} , enthalpy onset temperature for the melting of retrograded starch crystals.

糊になった澱粉は、例えば冷蔵庫で保存すると、新たな結晶を生じて硬くなる。この現象は、老化 (retrogradation)⁸⁾ と呼ばれる。糊化澱粉は、酵素受容性が高くなってアミラーゼ類により分解されやすくなり、逆に老化澱粉は、酵素による分解を受けにくくなる。澱粉の高圧処理においては、冷蔵保存をしなくても処理直後から老化が観測されるという「急速老化」の現象が知られている。⁹⁾

高圧処理澱粉の物理的性状の評価には、示差走査型熱量計 (DSC) を用いることが多い。澱粉の種類によっても異なるが、未糊化部分が残存し、水が十分に存在する条件下では DSC で 60 ~ 70 °C 近傍に吸熱ピークが見られる (Fig.4(a))。このピーク面積を糊化エンタルピー変化 (ΔH_{gel}) として糊化の指標とする。 ΔH_{gel} は生澱粉で最大で、完全に糊化するとゼロとなる。また、このピークの立ち上がりとなるオンセット温度 ($T_o = T_{gel}$: 糊化開始温度)、ピークトップ温度 (T_p)、終点温度 (T_c) は高圧処理により変化する^{10,11)}ので、これを併せて解析することもある。また、高圧処理条件によっては、急速老化によって生じた老化結晶の融解により、40 ~ 50 °C 近傍に吸熱ピークが見られるので、このピーク面積 (老化結晶融解エンタルピー変化: ΔH_{retro}) を用いて急速老化の度合いを評価することもでき

る (Fig.4(b)&(c))。^{12,13)}

本稿では、馬鈴薯澱粉の高圧処理を例に、高圧処理澱粉の DSC による物理的性状の評価に基づいた状態の解析について解説する。

2. 実験手法

2.1 試料調製

澱粉は、馬鈴薯澱粉 (ホクレン) を用いた。105 °C 一晩乾燥して求めたところ、水分含量は 19.7 %w/w であった。澱粉-水混合物の調製においては、澱粉含量が 50 ~ 70 %w/w の試料については、透明レトルトパウチ袋 (7 cm × 2 cm) に澱粉 (50 ~ 200 mg) を入れ、蒸留水を加えて熱シールにより密封してから、指で軽く押して混合し、更に均一化させるために室温に数日間静置した。澱粉含量が 10 ~ 40 %w/w の試料については、高圧処理中に澱粉が沈澱するのを避けるために、ワキシートウモロコシ澱粉の加熱糊化希薄水溶液 (2 %w/w) を上記蒸留水の代わりに用いた。¹²⁻¹⁴⁾ これら澱粉-水希釈混合物は、密封後直ちに処理に供した。

2.2 高圧処理

高圧処理は、Syn Corporation 社製の実験用高圧処理装置 HPS-1400 (容器形状: 2 cmφ × 6.5 cm) を用いて主として 400 ~ 1200 MPa の範囲で行った。食品高圧加工では水を圧力媒体として用いるが、水は 40 °C でも 1200 MPa では凍結してしまうので、圧力媒体の高圧力下での凍結を防ぐため、ひまし油とエタノールとの 2:1 (v/v) 混合物を用いた。装置容器の温度は、循環恒温槽で 40 °C もしくは 20, 30, 50, 60, 70 °C に保った。各澱粉含量に調製し密封した澱粉-水混合物を、上記圧力媒体で満たした装置容器に投入し、高圧処理を施した。約 100 MPa min⁻¹ で昇圧し、目的の処理圧力で 60 分間維持し、約 100 MPa min⁻¹ で減圧して常圧に戻し、試料を取り出し、DSC での分析に供した。

2.3 DSC

DSC 分析は、米国 Perkin-Elmer 社製 Diamond DSC を用いて行った。DSC の参照試料としては空の DSC 測定用試料容器を用い、装置の温度及び熱量は、試料容器に水もしくはインジウムを入れて測定することにより校正した。高圧処理した澱粉-水混合物の約 30 mg を、精確に計量し、試料容器に入れ、昇温時に完全糊化を達成する目的で水分含量を 70 %w/w 以上となるように、必要に応じて蒸留水を加えてからステンレス試料容器に密封した。DSC 分析は、昇温速度 10 °C min⁻¹ で、10 ~ 120 °C の範囲で行い、装置に付属の解析用ソフトウェア Thermal Analysis Piris Software で解析した。

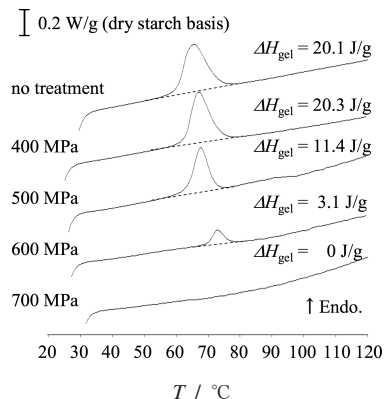


Fig.5 DSC curves of 10 %w/w potato starch-water mixture treated with HHP of 400 ~ 700 MPa at 40 °C for 1 h.¹²⁾

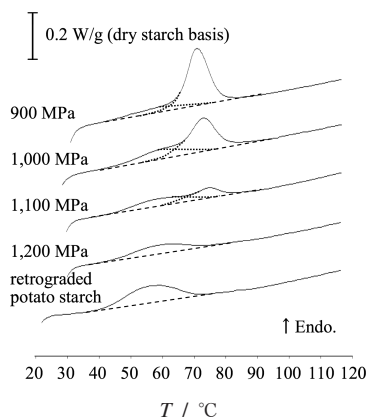


Fig.6 DSC curves of 50 %w/w potato starch-water mixture treated with HHP of 900 ~ 1,200 MPa at 40 °C for 1 h.¹²⁾

3. 結果と考察

3.1 高圧処理馬鈴薯澱粉の状態図

高圧処理した澱粉-水混合物の典型的なDSC曲線を **Fig.5** 及び **Fig.6** に示す。

澱粉含量10 %w/wの試料を400 MPa ~ 700 MPa, 40 °C, 1 h 処理したところ (**Fig.5**), 400 MPaの処理では、糊化時の吸熱に相当する一つの吸熱ピークが観測され、糊化時のエンタルピー変化 (ΔH_{gel}) は未処理試料とほぼ同等の値を示した。つまり、400 MPaでの処理では、圧力糊化は見られず、未処理試料と同様に、未糊化部分の澱粉結晶が加熱により融解したことを意味する。処理圧力が500 MPa,

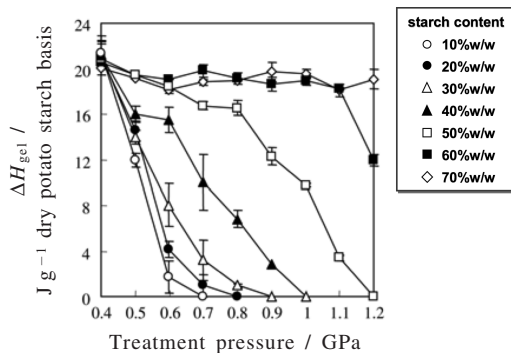


Fig.7 Dependence of ΔH_{gel} on the starch content and treatment pressure for HHP-treated potato starch-water mixtures.¹²⁾

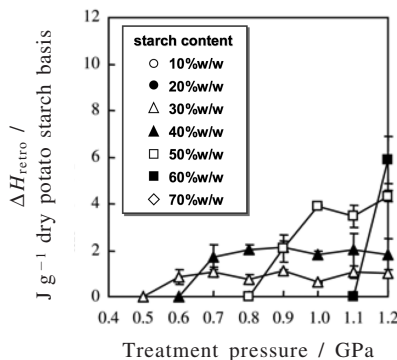


Fig.8 Dependence of ΔH_{retro} on the starch content and treatment pressure for HHP-treated potato starch-water mixtures.¹²⁾

600 MPaと増すと ΔH_{gel} は減少した。更に、700 MPaでは、吸熱曲線上のピークが消失し、 $\Delta H_{gel} = 0$ となることから、全ての澱粉結晶が高圧処理により融解し、完全糊化が達成されたと判断される。

澱粉含量50 %w/wの試料を900 MPa ~ 1200 MPa, 40 °C, 1 h 処理したところ (**Fig.6**), やはり処理圧力が増すと ΔH_{gel} が減少し、特に1200 MPaでは $\Delta H_{gel} = 0$ となることから、完全糊化が達成されたと判断される。しかし、**Fig.5** とは異なり、40 °C近傍から別の吸熱ピークが観測された。これは、上述したように、高圧処理直後から観測される急速老化によって生じた老化結晶の融解に相当する吸熱ピークと考えられた。参考のため、30 %w/wの澱粉-水混合物を熱糊化した後に4 °Cで7日間保存して老化させた試料のDSC曲線を最下部に示した。高圧処理直後から観測される急速老化を定量的に評価するために、このピークのエンタ

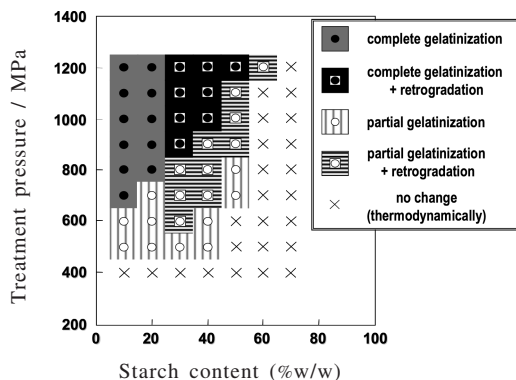


Fig. 9 State diagram of HHP-treated potato starch-water mixtures (40 °C for 1 h).¹²⁾

ルピー変化 (ΔH_{retro}) を求めた。糊化による吸熱ピークと老化結晶融解ピークとが重なり合った場合には、Fig. 4(b) の点線で示されるように、DSC 解析ソフトウェアで二つのピークに分離して、 ΔH_{gel} と ΔH_{retro} とをそれぞれ求めた。

ΔH_{gel} の値と ΔH_{retro} の値とを処理圧力に対してプロットしたのが Fig. 7 及び Fig. 8 である。Fig. 7 から、処理圧力が増すほど ΔH_{gel} の値が減少して圧力糊化が進行し、そして澱粉含量が増すほど圧力糊化が抑制されることがわかる。未処理試料は、 $\Delta H_{\text{gel}} = 20 \pm 2 \text{ J g}^{-1}$ を示したことから、 $\Delta H_{\text{gel}} < 18 \text{ J g}^{-1}$ を示した試料については、部分糊化もしくは完全糊化したと判断した。また、Fig. 8 においては、澱粉含量が 30 ~ 60 %w/w の試料では老化が観測された。この含量範囲は、熱糊化澱粉が老化しやすい澱粉含量条件⁸⁾と同様であった。また、両図を比較することにより、 $\Delta H_{\text{gel}} < 12 \text{ J g}^{-1}$ となった条件、つまり一定量の圧力糊化が進行した条件でないと老化が観測されないことがわかる。

上記、 ΔH_{gel} の値と ΔH_{retro} の値とから、高圧処理澱粉の物理的存在状態の違いを五つに分類した。即ち、

- ・ 熱分析的に無変化 ($\Delta H_{\text{gel}} \geq 18 \text{ J g}^{-1}$ かつ $\Delta H_{\text{retro}} = 0 \text{ J g}^{-1}$)
- ・ 部分糊化 ($0 < \Delta H_{\text{gel}} < 18 \text{ J g}^{-1}$ かつ $\Delta H_{\text{retro}} = 0 \text{ J g}^{-1}$)
- ・ 完全糊化 ($\Delta H_{\text{gel}} = 0 \text{ J g}^{-1}$ かつ $\Delta H_{\text{retro}} = 0 \text{ J g}^{-1}$)
- ・ 部分糊化 + 老化 ($0 < \Delta H_{\text{gel}} < 18 \text{ J g}^{-1}$ かつ $\Delta H_{\text{retro}} > 0 \text{ J g}^{-1}$)
- ・ 完全糊化 + 老化 ($\Delta H_{\text{gel}} = 0 \text{ J g}^{-1}$ かつ $\Delta H_{\text{retro}} > 0 \text{ J g}^{-1}$)

である。40 °C で 1 時間高圧処理した馬鈴薯澱粉-水混合物について、横軸を澱粉含量、縦軸を処理圧力として、これら五つの状態をまとめたのが Fig. 9 である。

従来、高圧処理澱粉の圧力糊化に必要な処理条件につい

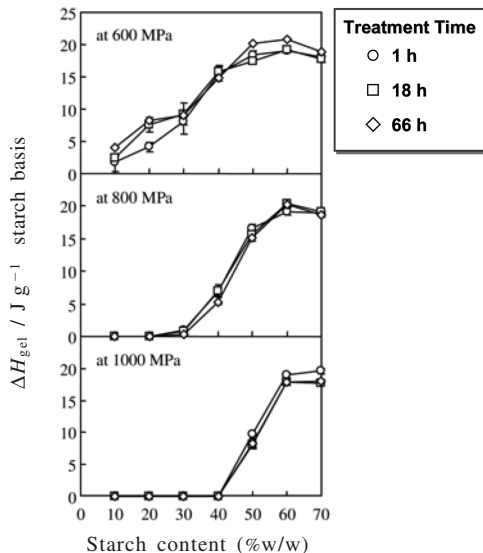


Fig. 10 Effects of starch content (10 ~ 70 %w/w) and treatment (holding) time on ΔH_{gel} of HHP-treated potato starch-water mixtures.¹³⁾

ては、限られた澱粉含量、特に 10 % 以下の澱粉含量での報告、処理圧力を固定した報告等が殆どで、処理温度も異なっていたため限られた情報しかなく、比較検討が難しかった。また、急速老化については、その現象が知られるのみで、⁹⁾ そのために必要な処理条件については全く知られていなかった。特に馬鈴薯澱粉については、他の植物由来の澱粉¹⁵⁻²⁰⁾ と比べると圧力耐性が高いことは知られていたものの、その圧力糊化挙動については殆ど知られていなかった。本研究では、上記状態図により、処理温度 40 °C、処理時間 1 時間の馬鈴薯澱粉の圧力糊化及び急速老化について、それらを引き起こすために必要な澱粉含量及び処理圧力が明解に示された。

澱粉の圧力糊化を評価する方法としては、DSC の他に、顕微鏡下で少なくとも 200 粒の澱粉粒子を観察し、糊化により偏光性が消失した粒子数を数える方法^{15,17,20-22)} がある。この手法はしばしば用いられてきたが、観察者の主観が入る問題が避けられない。顕微鏡観察法では、熱分析よりも糊化度を 20 % 高く評価することが言われる¹¹⁾ 一方で、このような過大評価は無いとする報告²²⁾ もある。また、馬鈴薯澱粉は熱糊化しても弱い偏光性を示す²⁰⁾ との報告もあり、顕微鏡観察法の難しさが指摘されている。しかし少なくとも、DSC は、顕微鏡法と比べると労力が少なく、主観に左右されない圧力糊化評価手法として多くの報告で採用されていると言える。

また、DSC による上記結果のみでは、圧力糊化、急速老

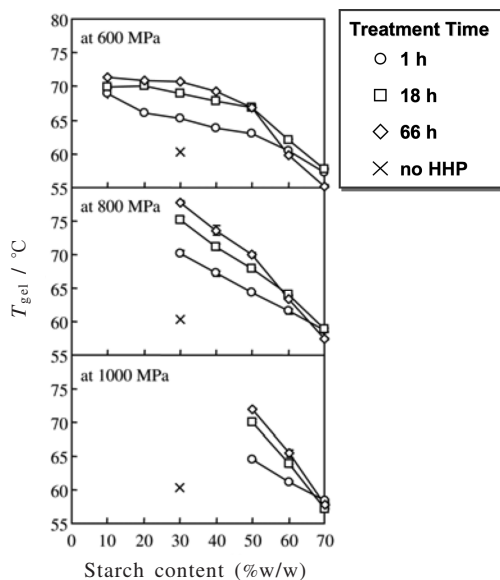


Fig.11 Effects of starch content (10~70 %w/w) and treatment (holding) time on T_{gel} of HHP-treated potato starch-water mixtures.¹³⁾

化の機構について議論することはできない。しかし今後、CP/MAS ^{13}C NMR,^{23,24)} FT-IR^{25,26)}等での知見と併せて議論することにより、熱糊化或いは熱糊化澱粉の老化との違いが明らかにされることが期待される。

3.2 馬鈴薯澱粉の高圧処理における処理時間の影響

馬鈴薯澱粉-水混合物 (10~70 %w/w) を高圧処理 (600, 800, 1000 MPa ; 40 °C ; 1, 18, 66時間) した試料の ΔH_{gel} を Fig.10 に示す。 ΔH_{gel} は、澱粉含量が少ない程、また、処理圧力が高い程減少した。600 MPa の処理では完全糊化は見られなかったが、800 MPa では10及び20 %w/w の試料で見られ、1000 MPa では10~40 %w/w の試料で見られた。いずれの場合でも、処理時間が長くなっても ΔH_{gel} の値には有意な差は見られず、1時間以上66時間以下の処理では、処理時間は ΔH_{gel} に影響を及ぼさなかった。

これまで、処理時間が高圧処理澱粉の性質に及ぼす影響は十分に調べられて居らず、特に1時間以上の長時間の高圧処理についての報告は殆どなく、処理時間が圧力糊化に及ぼす影響は系統的に理解されていない。例えば、5 %w/w の水懸濁液について、小麦澱粉を350 MPa、タピオカ澱粉を530 MPa、馬鈴薯澱粉を700 MPaでそれぞれ処理 (29 °C) した場合、1時間以上4時間以下の処理では、小麦澱粉では明らかに圧力糊化度が上がり、馬鈴薯澱粉では極めて僅かに糊化度が上がるが、タピオカ澱粉では有意な変化は見られない。²²⁾ また、25 %w/w の大麦澱粉水懸濁液を400

MPa, 30 °C で処理すると、1時間の処理と比べて1時間15分の処理では若干の糊化度の上昇が見られた。¹⁴⁾

このように、処理条件が一定でないデータは見られるが、系統的に整理した例はない。本研究により、1時間以上、66時間までの処理時間は、馬鈴薯澱粉の圧力糊化の程度に影響を及ぼさないことが示された。

次に、馬鈴薯澱粉-水混合物 (10~70 %w/w) の高圧処理時間が糊化開始温度 (T_{gel}) に及ぼす影響を調べた (Fig.11)。比較のため、未処理30 %w/w 試料の T_{gel} を図中に「x」で示した。いずれの処理圧力においても、澱粉含量が低い程 T_{gel} が高くなった。また、処理時間が長い程 T_{gel} が高くなる傾向があった。Fig.10 と比べると、 T_{gel} は、圧力糊化が進行 (ΔH_{gel} が減少) する程増加する傾向があった。

本研究のDSC分析では、加熱の際に試料を完全糊化させるために過剰量の水 (70 %w/w 以上) が存在する条件を採用している。過剰量の水が存在する条件での熱糊化では、澱粉粒子の結晶領域及びアモルファス領域が融解し、アモルファス領域が吸水することにより不安定化することで結晶領域の融解を可能とするとされる。^{27,28)} 本研究では、圧力糊化の進行に伴って T_{gel} が上昇する傾向があったが、これは、圧力糊化に伴い増加したアモルファス領域で水の拡散が制限を受け、高圧処理澱粉粒子の吸水及び膨潤が遅れ、残存した結晶領域の融解が抑制されたことによると考えられる。

また、処理時間の増加により、圧力糊化の程度は変化しなくとも、 T_{gel} が増加した。過剰量を含め十分量の水分存在下で、糊化温度以下の等温で澱粉を処理するアニーリング (annealing) 処理により、 T_{gel} が上昇することが知られている。²⁷⁻²⁹⁾ アニーリング処理した澱粉をDSCで分析すると、 ΔH_{gel} が不変もしくは若干増加しつつ、 T_{gel} が上昇する。²⁷⁻²⁹⁾ 本研究では、比較のため、10~70 %w/w の馬鈴薯澱粉-水混合物を常圧下、40 °C で66 h処理してDSCで分析したところ、 T_{gel} は4.0 °C、 ΔH_{gel} は2.8 J g⁻¹ 各々上昇した。アニーリングの機構は十分にわかっていないが、澱粉粒子をアニーリング処理すると、アモルファス領域は、強固になって運動性が低下し、吸水・膨潤による不安定化が遅れると言われている。²⁸⁾ この機構に鑑みると、高圧処理時間が長い程、アモルファス領域が強固になって運動性が低下した可能性がある。事実、本研究では、高圧処理した10~50 %w/w の馬鈴薯澱粉-水混合物の T_{gel} は、高圧処理時間が長い程増加した。また、Fig.3 に示されるように、高圧処理試料 (30 %w/w, 800 MPa, 66 h の処理時) の T_{gel} は、未処理澱粉と比べて15 °C以上、アニーリング処理澱粉 (0.1 MPa, 40 °C, 66 h) と比べて10 °C以上の上昇があったことから、澱粉のアモルファス領域は、高圧処理により、アニーリング処理よりも強固になる可能性があった。

4. おわりに

馬鈴薯澱粉を対象に、澱粉含量（10～70 %w/w）及び処理圧力（400～1200 MPa）を広範囲に設定して澱粉-水混合物を40℃で1時間高圧処理した。これら高圧処理試料の圧力糊化及び急速老化をDSCで評価することにより、状態図を作成し、高圧処理澱粉の状態を系統的に把握することが可能となった。また、1時間以上66時間以下での処理は、高圧処理澱粉の圧力糊化の程度に影響を及ぼさないものの、澱粉含量に依存して糊化開始温度を上昇させることが明らかとなった。

馬鈴薯澱粉の結果について解説したが、高圧処理澱粉の特性は、澱粉の種類によって異なることが知られている。他の植物由来の澱粉について状態図を作成することにより、高圧処理澱粉を更に系統的に理解できるようになると期待される。また、本研究では処理温度を40℃に設定したが、他の処理温度で状態図を作成して、澱粉含量、処理圧力、処理温度を軸とした三次元状態図とすることが求められる。

現在、食品産業では、高圧加工食品^{30,31)}として、高圧処理ジャム、³²⁾ 高圧二次殺菌ハム・ソーセージ、³³⁾ 高圧浸漬無菌米飯、³⁴⁾ 高圧開殻牡蠣³⁵⁾などが実用化されている。しかし、高圧処理により糊化または老化させた澱粉の利用はまだ実用化してはいない。また、食品高圧加工技術³⁶⁾も着実に進歩しており、最大処理圧力100 MPaの簡易な装置、³⁷⁾ 最大処理圧力600 MPaで処理容器容量420 Lの装置³⁸⁾などが実用化されている。

40℃での処理においては、本解説で取り上げた馬鈴薯澱粉は、少なくとも700 MPa以上でないと完全糊化せず、圧力耐性が高い。しかし、コメ、トウモロコシ等の穀類澱粉は、600 MPa以下でも完全糊化し、更に高い温度では、更に低い処理圧力でも完全糊化する（未発表データ）。澱粉産業、食品産業、食品加工装置の各情勢に鑑みて、今後、高圧処理澱粉を利用した素材・製品の開発が益々期待される。

文 献

- 1) B. H. Hite, *West Virginia Agricultural Experiment Station Bulletins* **58**, 15 (1899).
- 2) P. W. Bridgman, *The Journal of Biological Chemistry* **19**, 511 (1914).
- 3) B.H. Hite, N. J. Giddings, and C. E. Weakley Jr., *West Virginia University Agricultural Experiment Station Bulletins* **146**, 3 (1914).
- 4) 林 力丸, *食品と開発* **22**, 55 (1987).
- 5) 林 力丸, *食品への高圧利用*, 林 力丸編, さんえい出版, 京都, p.23 (1989).
- 6) *澱粉科学の事典*, 朝倉書店, 東京 (2003).
- 7) J. W. Donovan, *Biopolymers* **18**, 263 (1979).
- 8) R. Hoover, *Food Reviews International* **11**, 331 (1995).
- 9) R. Stute, R. W. Klingler, S. Boguslawski, M. N. Eshtiaghi, and D. Knorr, *Starch/Stärke* **48**, 399 (1996).
- 10) J. M. Thevelein, J. A. van Assche, K. Heremans, and S. Y. Gerlisma, *Carbohydrate Research* **93**, 304 (1981).
- 11) J. P. Douzals, J. M. Perrier-Cornet, J. C. Coquille, and P. Gervais, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **49**, 873 (2001).
- 12) K. Kawai, K. Fukami, and K. Yamamoto, *Carbohydrate Polymers* **67**, 530 (2007a).
- 13) K. Kawai, K. Fukami, and K. Yamamoto, *Carbohydrate Polymers* **69**, 590 (2007b).
- 14) M. Stolt, S. Oinonen, and K. Autio, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **1**, 167 (2001).
- 15) B. A. Bauer, M. Hartmann, K. Sommer, and D. Knorr, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **5**, 293 (2004).
- 16) W. Błaszczak, J. Fornal, S. Valverde, and L. Garrido, *Carbohydrate Polymers* **61**, 132 (2005).
- 17) J. P. Douzals, P. A. Maréchal, J. C. Coquille, and P. Gervais, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **44**, 1403 (1996).
- 18) Y. Hibi, T. Matsumoto, and S. Hagiwara, *Cereal Chemistry* **70**, 671 (1993).
- 19) H. Katopo, Y. Song, and J. L. Jane, *Carbohydrate Polymers* **47**, 233 (2002).
- 20) A. H. Muhr and J. M. V. Blanshard, *Carbohydrate Polymers* **2**, 61 (1982).
- 21) B. A. Bauer and D. Knorr, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **5**, 437 (2004).
- 22) B. A. Bauer and D. Knorr, *Journal of Food Engineering* **68**, 329 (2005).
- 23) W. Błaszczak, S. Valverde, and J. Fornal, *Carbohydrate Polymers* **59**, 377 (2005).
- 24) W. Błaszczak, J. Fornal, S. Valverde, and L. Garrido, *Carbohydrate Polymers* **61**, 132 (2005).
- 25) P. Rubens, J. Snauwaert, K. Heremans, and R. Stute, *Carbohydrate Polymers* **39**, 231 (1999).
- 26) P. Rubens and K. Heremans, *Biopolymers* **54**, 524 (2000).
- 27) H. Jacobs, N. Mischenko, M. H. J. Koch, R. C. Eerlingen, J. A. Delcour, and H. Reynaers, *Carbohydrate Research* **306**, 1 (1998).
- 28) R. F. Tester and S. J. J. Debon, *International Journal of Biological Macromolecules* **27**, 1 (2000).

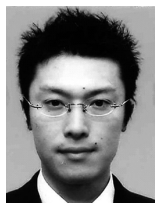
- 29) R. Waduge, R. Hoover, T. Vasanthan, J. Gao, J. Li, *Food Research International* **39**, 59 (2006).
 30) 山本和貴, 食品と容器 **46**, 614 (2005).
 31) 山本和貴, 食品と容器 **49**, 328 (2007).
 32) 井田雅夫, 食品と容器 **48**, 568 (2007).
 33) 田邊 学, 食品と容器 **48**, 628 (2007).
 34) 笹川秋彦, 食品と容器 **48**, 264 (2007).
 35) 笠井 一, 食品と容器 **49**, 134 (2008).
 36) 岸 新和, 食品と容器 **49**, 76 (2008).
 37) 佐伯憲治, 食品と容器 **49**, 197 (2008).
 38) C. Tonello, 食品と容器 **49**, 262 (2008).

要 旨

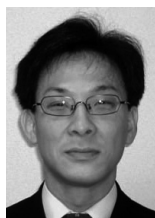
澱粉粒子は、結晶領域を含み、十分な水の存在下で加熱すると、粒子が膨潤して崩壊し、結晶領域が融解する。この現象は熱糊化もしくは単に糊化と呼ばれる。澱粉は、水の存在下で高静水圧（高圧）処理によっても糊化し、これは圧力糊化と呼ばれる。圧力糊化は熱糊化と同様に、示差走査型熱量計（DSC）で分析可能で、未糊化部分を熱糊化させる際のエンタルピー変化（ ΔH_{gel} ）により評価できる。糊化澱粉での新たな結晶生成である老化は、高圧処理直後から観測されることがあり、この現象は特に、急速老化と呼ばれる。急速老化は、老化で生じた結晶の融解時のエンタルピー変化（ ΔH_{retro} ）で評価できる。これまで、高圧処理澱粉の研究は盛んであるにもかかわらず、圧力糊化及び急速老化させるための処理条件は、澱粉含量、処理圧力等に関する実験データが限られていたため、十分に解明されていなかった。本稿では、澱粉含量及び処理圧力について広い条件範囲で得たDSC分析結果を基に、高圧処理馬鈴薯澱粉の熱特性について解説する。



山本和貴 Kazutaka Yamamoto
 独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所, National Food Research Institute, National Agriculture and Food Research Organization, TEL. 029 838 7152, FAX. 029 838 7152, e-mail: kazutaka@affrc.go.jp
 研究テーマ：食品高圧加工, 食品科学, 澱粉科学, 食品安全性
 趣味：料理, 語学



川井清司 Kiyoshi Kawai
 広島大学大学院生物圏科学研究科生物機能開発学専攻, Dept. of Biofunctional Science and Technology, Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima Univ., TEL. 082 424 4366, FAX. 082 424 4366, e-mail: kawai@hiroshima-u.ac.jp
 研究テーマ：物理処理による食品の加工及び保存, 生物材料のガラス化特性の解明とその利用
 趣味：酒及び食の探求, 80's の学習, ジョギング



深見 健 Ken Fukami
 サンエイ糖化（株）素材開発課, Research and Development Section, San-ei Sucochemical Co., Ltd., TEL. 0562-55-5197, FAX. 0562-55-5819, e-mail: ken-fukami@sanei-toka.co.jp
 研究テーマ：糖質科学
 趣味：スキー, 温泉