

論 文

高圧処理および熱処理後における各種澱粉 - 水系中の水の存在状態の比較

山崎 栄, 笹川秋彦*, 山田明文*

(平成8年7月11日受理)

Comparison of State of Water in Various Starch-water Systems after High Pressure Treatment or Heat Treatment

Akira Yamazaki, Akihiko Sasagawa* and Akifumi Yamada

(Received July 11, 1996)

In this study, we measured by DSC the latent heat of fusion of ice in various starches (A-type crystalline structure ; corn starch, rice starch, waxy corn starch, and glutinous rice starch, B-type crystalline structure ; potato starch) whose moisture contents were adjusted to 50 %, immediately after and a few days after the high pressure treatment of 600 MPa, or after the heat treatment of 80 °C and 120 °C. We examined the state of the water in the starch-water systems through the comparison of the DSC curves.

The results were as follows : according to the thermograms of the starch-water systems after the high pressure treatment, the endothermic heat flows of starches of A-type crystalline structure varied more greatly than those of B-type crystalline structure, whereas, according to the thermograms of the starch-water systems after the heat treatment, starches of B-type crystalline structure were more strongly affected by heat. Regardless of the kind of starch, starch-water systems subjected to high pressure treatment showed peaks at round 0 °C in the thermograms, which shows that the water component in the starches is mainly free water. On the other hand, the peaks of the thermograms of the starch-water systems subjected to heat treatment were under 0 °C, which shows that the water component in the starches includes more restricted water. In addition, the waxy starches (waxy corn starch, and glutinous rice starch), which are considered to have high crystallinity, showed that the amount of unfreezable water in the starches remarkably increased with time after the high pressure treatment or the heat treatment, as compared with normal starches.

From the above-mentioned results, we consider that the starches gelatinized by heat treatment or denatured by high pressure treatment are different with respect to the mechanisms of water penetration into starches as well as the distribution of the molecular networks formed by gelatinized starches.

長岡技術科学大学化学系：〒940-21 長岡市上富岡町 1603-1

Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, 1603-1 Kamitomioka-cho, Nagaoka 940-21, Japan.

*越後製菓株式会社：〒947-01 小千谷市高梨町 1003-1

Research Institute, Echigo Seika Co., Ltd., 1003-1 Takanasi-machi, Ojiya 947-01, Japan

1. 緒 論

近年、食品の新たな加工方法として静水圧を利用した高圧処理が注目され、多くの研究がなされている。例えば、高圧処理による殺菌効果を利用した食品の開発^{1), 2)}や、圧力によって蛋白質を変性させ³⁾新しいテクスチャーをもたらした食品の研究開発などが行われている⁴⁾。さらに、高圧処理による澱粉の変性を工業的に応用した報告もある。例えば、清酒製造における米の蒸し工程を高圧によって代替した報告⁵⁾や、米菓の製造過程における中間製品の団子加工に關し、高圧処理によって加熱せずに成形性に優れた団子が得られたとの報告もある⁶⁾。

高圧処理による澱粉の変性やその状態変化について多くの研究がなされている。例えば、X線回折⁷⁾、アミラーゼ消化性^{6), 8) - 10)}、酸溶解度^{6), 7)}、偏光顕微鏡観察^{4), 7), 9)}、^{11), 12)}、および熱分析（澱粉の変性や糊化に伴う吸熱測定）^{4), 9), 12)}などの報告がある。江崎ら⁹⁾は、どうもろこしなどのA型澱粉は400 MPa付近より、そしてユリなどのB型澱粉は600 MPa付近より高い圧力で澱粉粒の偏光十字が消失したり、アミラーゼ消化性が上昇することを報告している。なお、Hibiら⁷⁾は種々の澱粉-ヘキサン系において、500 MPaの高圧処理でもX線回折パターンにほとんど変化が見られず、高圧処理でも水の存在無しでは結晶構造が変化しないことを確認している。

通常、澱粉は水の存在下で熱によって糊化する。糊化現象は澱粉と水分子との相互作用の結果であり、澱粉-水系での熱による糊化機構の一部は知られている¹³⁾。また、圧力によって澱粉が変性する現象も一部確認されている。しかし、圧力による澱粉の変性機構や変性に伴う水の存在状態や保蔵後の挙動を調べた報告は少ない。また、どうもろこしや米などのうるち種ともち種に対する圧力の効果の相違も興味ある課題である。

本研究は、各種の澱粉-水系の加熱または高圧処理後、およびその保蔵後における水の存在状態を熱分析の手法によりDSC（示差走査熱量計）を用いて検討したのでここに報告する。

2. 実 験

2.1 試料ならびに装置

どうもろこし澱粉および馬鈴薯澱粉は関東化学(株)製のものを用いた。また、うるち種の米澱粉、もち澱粉およびもちうるこし澱粉は島田化学工業(株)製のものを用いた。

うるち種の、米、とうもろこしおよび馬鈴薯澱粉における平衡水分はそれぞれ12.4, 13.0, 16.3 %であった。また、もち種の、もち米およびもちうるこし澱粉における平衡水分はそれぞれ14.5, 14.2 %であった。

高圧処理装置は石川島播磨重工業(株)製の特機（最高圧力1500 MPa、有効処理容量0.3 ~ 7.0 dm³）を使用した。

2.2 澱粉の加熱および高圧処理

各々の澱粉には平衡水分が含まれているが、実験に供した試料は澱粉-水系の混合物の水分が50 %になるように加水して調製した。すなわち、加熱処理の場合はDSCの試料容器中に澱粉を分取し、マイクロシリンジで水を加えた。密封後、日立ガスクロマトグラフ G-5000を加熱機として用い、2.5 °C · min⁻¹で昇温し、80 °Cまたは120 °Cで20 min保持して加熱処理の試料とした。

高圧処理の場合は軟質樹脂袋に澱粉を入れ、水を加えて調製した。脱気包装した後、圧力媒体を介して加圧した。また、圧力および温度は、シリンダーの底部から突出しているセンサーで圧力媒体の状態を計測した。高圧処理条件としては、200 MPa · min⁻¹で昇圧し、600 MPaで10 min保持した後、大気圧まで0.5 minで減圧した。なお、容器内は15 °Cで恒温に保った。しかし、高圧処理は断熱圧縮のため、一時的に液温が600 MPaで32 °Cに上昇したが、昇圧時の温度上昇による糊化の影響は少ないものと思われる。高圧処理後、DSC容器に分取、密封し、加熱処理の試料と共に5 °Cの冷蔵庫で保存した。

2.3 示差走査熱量測定 (DSC)

DSCの装置は真空理工(株)製の ULVAC DSC-7000 を用いた。試料容器はセイコー電子工業(株)製のアルミニウム製で容量15 mm³の密封型容器 AL15-CAPSULE を用いた。容器は予め水と共にオートクレーブに入れ、120 °Cで30 min保持し、表面処理したものを使用した¹⁴⁾。

水分を調製した澱粉における水の融解潜熱 (ΔH) の測定については石田ら¹⁵⁾の方法に従った。つまり、試料を装置にセットし、-50 °Cまで液体窒素を用いて冷却し、30 min保持した後、2 °C · min⁻¹で昇温した。氷の融解潜熱は334 J · g⁻¹であるが、測定の結果は347 J · g⁻¹であったので測定値に0.963を乗じて補正した。

2.4 解析方法

石田ら¹⁵⁾は50 %前後の水分に調整した澱粉について、DSCによる澱粉の糊化に伴う吸熱測定を行っている。その結果、各々の澱粉における主要な糊化ピークの終了温度は80 °C以下であったが、高温側に吸熱ピークが残っていた。このことから、80 °Cはいわゆるデンプンの糊化温度より10 °C以上高いが、水の沸点よりはまだだいぶ低い温度であり、完全な糊化と言えないものと考えられる一方、120 °Cはほぼ完全糊化の温度と考えられると報告している。著者らも水分を50 %に調製した種々の澱粉および高圧処理後の試料に関して、DSC測定を行い、同様な結果を得ている¹⁶⁾。そこで、80 °Cおよび120 °Cで加熱処理した澱粉ゲルと高圧処理した澱粉について、処理直後およびその保蔵後に

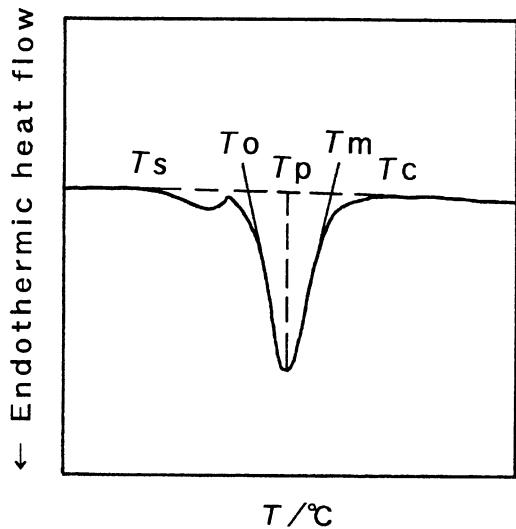


Fig.1 Typical DSC thermogram showing manner of determination of T_s , T_o , T_p , T_m and T_c .

T_s , starting temperature; T_o , extrapolated temperature; T_p , peak temperature; T_m , peak end temperature; T_c , conclusion temperature.

における澱粉・水系中の水の存在状態をDSCによる凍結後の氷の融解ピークから解析し、比較した。

0 °C付近の氷の融解ピーク以外に出現するDSCサーモグラムの解析について、次のような報告がある。太田ら¹⁷⁾はシリカゲル中に含まれる水を不凍水と凍結水に分類し、シリカゲル中の細孔水と自由水を凍結水として融解過程を測定している。また、石田ら¹⁸⁾はDSCを用いて、糊化および老化過程における澱粉中の水の存在状態について検討を行っている。この報告によれば、澱粉中の水の状態は自由水、束縛水、不凍水に分けることができ、DSCのピーク面積から束縛水を含んだ自由水と、不凍水とに分別し、定量化している。

そこで、加熱または高圧処理した種々の澱粉・水系について、DSCで測定された氷の融解ピークをもとに、次のように状態の異なる水に分別、定量した。つまり、内蔵のデータ解析プログラムで処理することによって、凍結した水分（自由水、束縛水）の ΔH を算出した。また、純水の ΔH から、この凍結した水分の ΔH を差し引いて算出した水分を不凍水とし、系に含まれる不凍水の割合を求めた。氷の融解ピークの解析にはShiotsubo¹⁸⁾およびMuhrら¹²⁾の方法を複合し、Fig.1のように作図してそれぞれの値を求めた。 T_p を自由水のピークトップとし $T_m - T_o$ 間に囲まれた部分を自由水とした。また、 T_s から T_o までの間を束縛水と仮定した。

3. 結 果

3.1 加熱または高圧処理に伴うDSCの形状および不凍水

量の変化

うるち種の、とうもろこし、米、馬鈴薯の各澱粉を加熱または高圧処理した直後および保蔵後の氷の融解サーモグラムと解析表をFig.2～4およびTable 1に示した。

Fig.2のとうもろこし澱粉ゲルの加熱直後のサーモグラムにおいて、80 °Cで処理した澱粉ゲルに比べ120 °Cで処理した澱粉ゲルでは低温側にショルダーがあり、Table 1の T_c 値も低い。したがって、120 °Cで処理した澱粉ゲルは束縛水を多く含んでいると判断できる。また、80 °Cで処理した澱粉ゲルの不凍水量は未処理澱粉に近く、 $T_m - T_o$ 間および $T_s - T_o$ 値も未処理澱粉と120 °C処理との中間に存在することから、80 °C処理での澱粉ゲルは不完全糊化の状態であると推察される。

80 °Cおよび120 °Cで処理した澱粉ゲルは、両者とも保蔵後5日目で低温側に明確なピークが出現している。糊化直後の時点で多様な状態の束縛水が存在し、保蔵に伴って水が澱粉ネットワーク中を移動して、特定の状態の束縛水が増大したものと考えられる。なお、加熱処理した澱粉ゲルのピークトップは未処理澱粉のそれよりも低温側にあり、未処理澱粉よりも束縛水が増加していることを示している。

一方、高圧処理した澱粉のピークトップは0 °C付近であり、全体的にブロードになっている。束縛の程度は不明であるが、自由水を中心とした水が存在するものと思われる。なお、保蔵後5日目で低温側に明確な束縛水のピークが出現した。

不凍水量は80 °C処理<高圧処理<120 °C処理の順に多く含まれ、保蔵後はその量が増加するがこの傾向は同じであった。

Fig.3の米澱粉ゲルの糊化直後のサーモグラムにおいて、80 °Cで処理した澱粉ゲルは120 °Cで処理した澱粉ゲルと比較して束縛水のピークが小さく、保蔵に伴い不安定に変動している。120 °Cで処理した米澱粉ゲルでは前述のとうもろこし澱粉ゲルとは反対に束縛水のピークがショルダー化しており、保蔵によって水が分散したことを示している。高圧処理した澱粉のピーク幅 ($T_m - T_o$ 間) や形状は80 °Cおよび120 °Cで処理した澱粉ゲルと類似しているが、高圧処理した澱粉の自由水のピークトップは0 °C付近であるのに対し、加熱処理した澱粉ゲルのそれは未処理澱粉よりも低温側にあった。不凍水量は高圧処理した澱粉と加熱処理した澱粉ゲルではほぼ同量含まれており、保蔵後もとうもろこし澱粉ゲルと同様に不凍水量が増加した。

Fig.4の馬鈴薯澱粉ゲルの糊化直後のサーモグラムにおいて、80 °Cおよび120 °Cで処理した澱粉ゲルのピーク形状は類似し、低温側に束縛水のピークが明確に出現している。また、保蔵後でも形状の変化はほとんど見られず安定している。一方、高圧処理した澱粉は未処理澱粉のピーク形状とほぼ同等で変化が少ない。しかしながら、不凍水は保蔵に伴い加熱処理した澱粉ゲルと同様に増加している。ここでも、

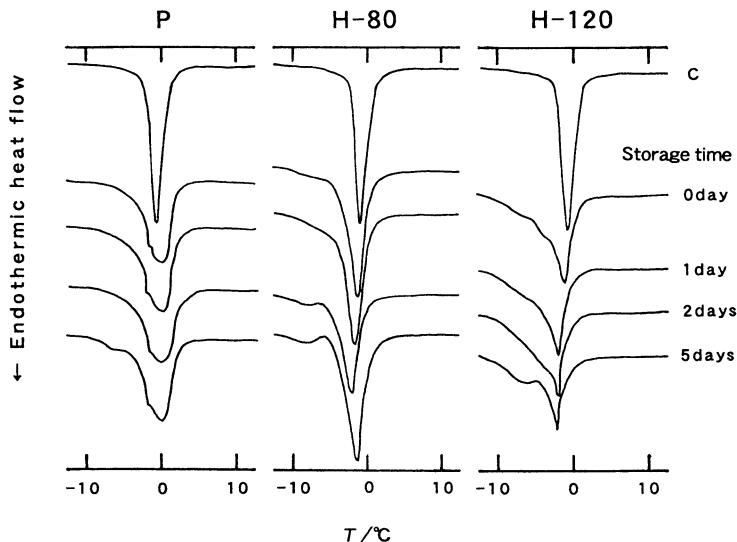


Fig.2 Changes in the DSC thermograms of corn starch-water systems in relation to various treatment and storage times. P, pressurization at 600 MPa; H-80, heat-treatment at 80 °C; H-120, heat-treatment at 120 °C; C, non-treatment; 0 day - 5 days, storage time at 5 °C.

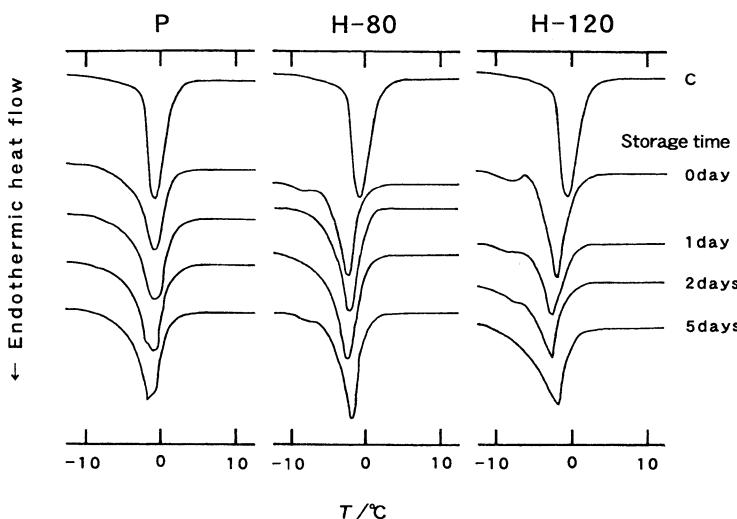


Fig.3 Changes in the DSC thermograms of rice starch-water systems in relation to various treatments and storage times. P, pressurization at 600 MPa; H-80, heat-treatment at 80 °C; H-120, heat-treatment at 120 °C; C, non-treatment; 0 day - 5 days, storage time at 5 °C.

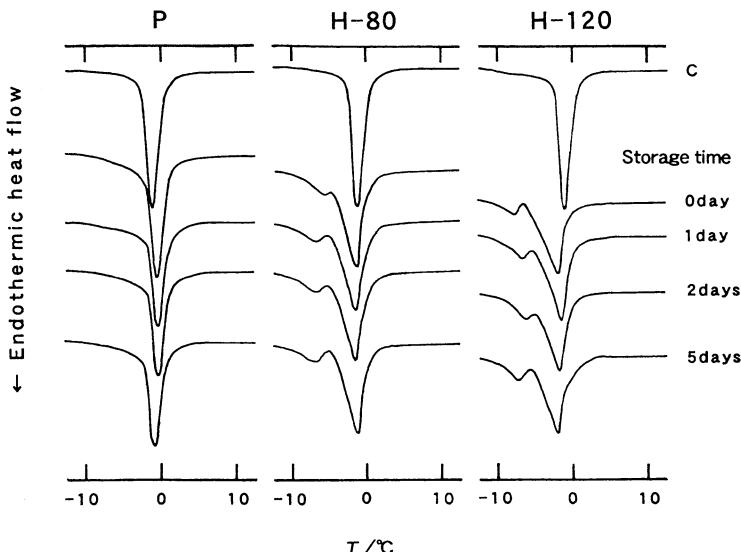


Fig.4 Changes in the DSC thermograms of potato starch-water systems in relation to various treatments and storage times. P, pressurization at 600 MPa; H-80, heat-treatment at 80 °C; H-120, heat-treatment at 120 °C; C, non-treatment; 0 day - 5 days, storage time at 5 °C.

とうもろこしおよび米澱粉ゲルと同様に高圧処理した澱粉の自由水のピークトップが0 °C付近であるのに対し、加熱処理した澱粉ゲルのそれは未処理澱粉よりも低温側にあった。つまり、馬鈴薯澱粉は加熱処理により水の分布が大きく変化するが、DSCの融解ピークに現われる範囲では圧力の影響は受けにくい。しかしながら、圧力によって澱粉へ侵入した水は加熱と同様に不凍水に変化することを示している。

なお、うるち種の中では馬鈴薯澱粉ゲルの各種の処理直後および保蔵後の不凍水量が最も多い。しかし、馬鈴薯澱粉は50 %水分に調整しただけの状態（未処理澱粉）ですでにとうもろこし、米澱粉のそれと比べて、不凍水が多く含まれ、増加割合は相対的に他の澱粉ゲルとほぼ同等である。

3.2 うるち種ともち種に対するDSCの形状および不凍水量の変化

もちとうもろこし澱粉およびもち米澱粉の氷の融解ゲルのサーモグラムと解析表を**Fig.5～6**および**Table 2**に示した。

Fig.5のもちとうもろこし澱粉のサーモグラムでは**Fig.2**のとうもろこし澱粉と比較して120 °Cで処理した澱粉ゲルにおいて明確に束縛水が出現している。一方、高圧処理した澱粉はうるち種と同様にピークがブロードである。しかし、不凍水量の変化はうるち種と異なり、処理直後は120 °C処理<80 °C処理<高圧処理の順であったが、1日後には高圧処理<80 °C処理<120 °C処理となり、5日保蔵後ではうるち種と同じ傾向の80 °C処理<高圧処理<120 °C処理となった。

Fig.6のもち米澱粉ゲルの糊化直後のサーモグラムにおい

て、うるち種と同様に80 °Cおよび120 °Cで処理した澱粉ゲルに束縛水のピークが見られた。また、120 °Cで処理した澱粉ゲルはうるち種よりも保蔵後の束縛水のピークが明確に残っていた。

Fig.5および**6**から、もち種はうるち種と同様に高圧処理した澱粉の自由水のピークトップが0 °C付近であるのに対し、加熱処理した澱粉ゲルのそれは未処理澱粉よりも低温側にあった。しかし、**Table 2**より、保蔵後の不凍水量はうるち種に比べもち種の方が大きく増加した。また、もち種では、処理直後での不凍水量はいずれも加熱処理よりも高圧処理の方がわずかながら多かった。

3.3 含有水分量の変化に伴う不凍水量の変化

Fig.7に16.3 %の平衡水分を含む馬鈴薯澱粉、50 %水分に調製した馬鈴薯澱粉および純水の各試料に対するDSCサーモグラムの結果を示す。試料調製時に水を加えていない16.3 %水分の澱粉だけでは水の融解ピークが検出されずベースラインだけが観察された。これは含有水分が結晶水等であり、DSCでは観測できない不凍水であることを意味している。なお、**Table 1**に示したように、50 %水分に調製した直後において、とうもろこしや米澱粉よりも平衡水分の多い馬鈴薯澱粉は、不凍水の含有割合が多い。

また、純水の融解ピークは0 °C付近にあるのに対し、50 %水分の澱粉のピークは-1 °C付近にあり、水と混合しただけで澱粉との相互作用により融解点の降下が起こっているものと思われる。

Table 1 The analysis data of DSC thermograms of various starch-water systems.

Sample		$T_p/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{m-T_o}/^\circ\text{C}$	$T_s/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	U.W./%
Water		0.0	-1.8	1.4	3.2	-3.8	334	0.0
Corn	C	-0.8	-2.6	0.9	3.5	-10.9	268	19.8
	P-0	0.0	-2.4	1.2	3.6	-10.3	259	22.5
	P-1	0.0	-4.2	1.2	5.5	-11.4	250	25.3
	P-5	0.0	-2.2	1.9	4.1	11.3	242	27.5
	80-0	-1.2	-4.1	0.0	4.1	-11.7	269	19.5
	80-1	-1.4	-4.2	-0.2	4.0	-12.9	272	18.6
	80-5	-1.2	-3.0	0.3	3.3	-15.0	254	24.0
	120-0	-1.1	-5.3	-0.3	5.0	-13.1	239	28.4
	120-1	-1.9	-6.6	-0.3	6.3	-14.2	236	29.3
	120-5	-2.0	-5.0	-0.6	4.4	-16.1	232	30.4
Rice	C	-0.4	-2.3	1.8	4.1	-10.5	267	20.1
	P-0	-0.6	-4.0	0.9	4.9	-9.4	262	21.5
	P-1	-1.2	-4.2	1.0	5.2	-10.8	259	22.3
	P-5	-2.0	-3.3	0.6	3.9	-11.0	249	25.5
	80-0	-1.9	-5.5	0.0	5.5	-11.0	266	20.4
	80-1	-1.7	-4.4	0.3	4.7	-12.3	267	20.1
	80-5	-1.6	-4.2	0.1	4.3	-12.8	241	27.8
	120-0	-1.4	-4.6	0.5	5.1	-11.8	260	22.2
	120-1	-1.9	-5.3	0.3	5.6	-15.3	251	24.7
	120-5	-1.3	-6.1	0.4	6.5	-12.0	246	26.3
Potato	C	-1.2	-2.7	0.4	3.1	-13.6	242	27.5
	P-0	-0.7	-2.1	0.7	2.8	-10.2	234	29.9
	P-1	-0.7	-2.9	0.0	2.9	-12.9	204	38.9
	P-5	-1.1	-2.4	0.1	2.5	-12.3	208	37.7
	80-0	-1.3	-5.0	-0.7	4.3	-14.2	254	26.9
	80-1	-1.8	-4.6	-0.5	4.1	-14.4	245	26.5
	80-5	-1.1	-3.4	0.0	3.4	-17.3	237	29.0
	120-0	-2.1	-6.2	-1.0	5.2	-12.4	233	30.3
	120-1	-1.6	-5.9	-0.2	5.7	-12.3	225	32.6
	120-5	-2.2	-5.5	1.0	6.5	-14.0	211	36.8

T_p , T_o , T_m , T_{m-T_o} , T_s , ΔH , see the text ; U.W., unfreezable water, C, non-treatment ; P, pressurization at 600 MPa ; 80, heat-treatment at 80°C ; 120, heat-treatment at 120°C ; -0, -1, -5, the days of storage time at 5°C.

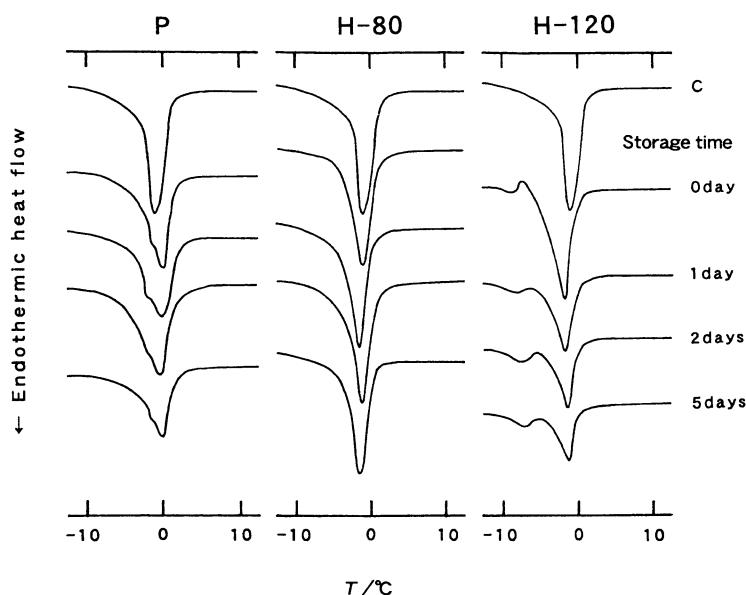


Fig.5 Changes in the DSC thermograms of waxy corn starch-water systems in relation to various treatments and storage times. P, pressurization at 600 MPa; H-80, heat-treatment at 80°C ; H-120, heat-treatment at 120°C; C, non-treatment ; 0 day - 5 days, storage time at 5°C.

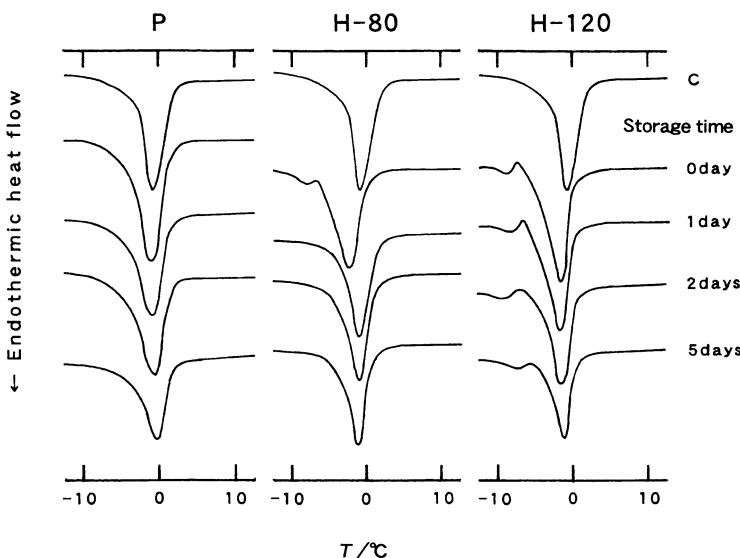


Fig.6 Changes in the DSC thermograms of glutinous rice starch-water systems in relation to various treatments and storage times. P, pressurization at 600 MPa; H-80, heat-treatment at 80°C ; H-120, heat-treatment at 120°C; C, non-treatment ; 0 day - 5 days, storage time at 5°C.

Table 2 The analysis data of DSC thermograms of various starch-water systems.

Sample		$T_p/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{m-d}/^\circ\text{C}$	$T_s/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	U.W./%
Water		0.0	-1.8	1.4	3.2	-3.8	334	0.0
Waxy corn	C	-0.9	-2.8	0.9	3.7	-15.5	264	20.9
	P-0	0.0	-4.0	2.2	6.2	-11.2	253	24.4
	P-1	0.0	-5.2	2.5	7.7	-10.8	254	24.0
	P-5	-0.2	-4.6	1.2	5.8	-10.3	170	49.1
	80-0	-1.4	-4.1	0.9	5.0	-12.8	255	23.7
	80-1	-1.8	-4.5	-0.3	4.2	-12.2	251	24.9
	80-5	-1.5	-3.7	0.0	3.7	-11.2	212	36.5
Glutinous rice	120-0	-1.8	-5.4	0.3	5.7	-13.2	265	20.7
	120-1	-2.2	-5.4	-0.5	4.9	-14.9	123	63.1
	120-5	-1.7	-4.3	-0.5	3.8	-13.4	79	76.4
	C	-1.2	-3.1	1.8	4.9	-12.5	272	18.4
	P-0	-1.1	-4.5	1.2	5.7	-11.5	263	21.2
	P-1	-1.1	-4.3	0.9	5.2	-10.8	249	25.3
	P-5	-0.5	-3.7	1.5	5.2	-11.7	214	35.9
	80-0	-2.5	-6.4	-0.3	6.1	-14.6	272	18.5
	80-1	-1.2	-4.3	1.5	5.8	-12.0	226	32.3
	80-5	-1.6	-4.0	0.3	4.3	-10.8	209	37.4
	120-0	-1.9	-5.4	0.0	0.0	-12.6	264	21.0
	120-1	-2.0	-5.1	0.2	0.2	-12.2	245	26.6
	120-5	-1.2	-4.6	0.0	0.0	-14.3	152	54.6

T_p , T_d , T_m , T_{m-d} , T_s , ΔH , see the text ; U.W., unfreezable water, C, non-treatment ; P, pressurization at 600 MPa ; 80, heat-treatment at 80°C ; 120, heat-treatment at 120°C ; -0, -1, -5, the days of storage time at 5°C.

4. 考 察

4.1 加熱および高圧処理によるピーク形状の変化について
江崎ら⁹⁾は、澱粉のアミラーゼ消化性および偏光顕微鏡観察から、B型澱粉はA型澱粉より圧力に対して強い抵抗性があることを示している。**Fig.2～6**でも同様な結果が得られ、圧力に対してとうもろこし澱粉（A型）、米澱粉（A型）のDSCサーモグラムの形状が未処理澱粉と比較して大きく変化するが、馬鈴薯澱粉（B型）の形状は変化がほとんど見られなかった。なお、加熱処理に対するピーク形状はA型に比べB型の方が大きく変化していた。つまり、澱粉の種類によって熱および圧力に対する水との相互作用が異なることを示している。また、各々の高圧処理した澱粉の氷の融解ピークは0°C付近であり、主に自由水で構成されていることがわかる。一方、加熱処理は未処理澱粉に比べて低温側にピークがあることから、束縛水が多く含まれていることがわかる。つまり、DSCで観察される水において、高圧処理では澱粉への相互作用が比較的弱く、加熱処理ではその相互作用が強いことを示唆している。このことは、加熱処理の場合と高圧処理による場合では、澱粉への水の侵入機構や生成した澱粉ネットワークの分布状態が異なることを示している。A型とB型澱粉における圧力に対する抵抗性⁹⁾の相違や上記のようなDSCサーモグラムの挙動の相違は、澱粉の性状に起因していると推察される。

檜作¹⁹⁾は澱粉のA、B型結晶に基づく二重らせん構造の相

違に着目したが、圧力に対する抵抗性を説明することは困難であるとしている。ここで、AおよびB型結晶の繊維周期はそれぞれ10.5 Åおよび10.4～10.6 Åであり両者の間にはほとんど差はない²⁰⁾。なお、アミロペクチン分子の平均単位鎖長と結晶型との間には密接な関係があり、平均単位鎖長が20以下のものはA型澱粉、22以上のものはB型澱粉と考えられている²¹⁾。

また、X線回折によって澱粉の結晶化度が求められており、とうもろこしおよび米澱粉（A型）はそれぞれ39%および38%であり、馬鈴薯澱粉（B型）は25～28%である²⁰⁾。ここで、澱粉粒の結晶部分を形成しているのは直鎖分子のアミロースではなく、おもにアミロペクチン分子の非還元末端鎖の近傍であるといわれており、もち種の結晶化度はうるち種と同等かそれ以上であることが知られている²⁰⁾。

高圧処理した澱粉に対するDSCサーモグラムの変形と結晶化度を比較すると、とうもろこしや米など圧力に対してサーモグラムが変化する澱粉は結晶化度が大きい。また、圧力に対してサーモグラムが変化しにくい馬鈴薯澱粉は結晶化度が小さい傾向にある。さらに、うるち種に比べ結晶化度が同等もしくは大きいもち種は保蔵後の不凍水量が大きく増加する。このことから、結晶質部分は非晶質部分に比べて圧力の影響を受けやすいと推測される。さらに、高圧処理によって澱粉の偏光十字が消滅する現象^{4), 7), 9), 11), 12)}は、圧力によって澱粉の結晶性部分の秩序ある配列が不規則になることを示しており、結晶質部分が圧力の影響を受けていることを

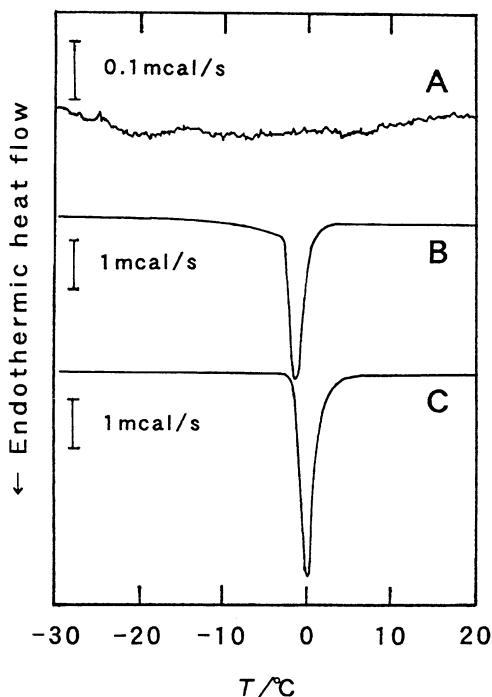


Fig.7 Comparison of the DSC thermograms of potato starch depending on water contents. A, 16.3 % water (non-treatment); B, 50 % water (non-treatment); C, 100 % water.

裏付けている。加えて、Hibi ら⁷⁾はX線回折を用いて、高圧処理に伴う種々の澱粉の結晶化度の変化を測定しており、とうもろこし、米澱粉は500 MPaで結晶化比率が低下することを確認している。檜作²⁰⁾によれば、澱粉の結晶水は澱粉粒の非晶質の部分に多量に存在し、澱粉分子と強く結びついており、その他に水素結合で分子に強く吸着した水や組織間隙を埋めているような自由水が存在するとしている。このように、澱粉と水とのネットワークは水の状態が異なることによって多様化していると考えられる。

高圧処理によって澱粉中に水が侵入する場合は、ゲル状に集合した非晶質部分と比較して、高圧処理の影響を受けやすく、結晶水の少ない結晶質部分により多くの水が侵入していくものと思われる。

4.2 保蔵に伴って増加した不凍水量の要因について

石田ら¹⁵⁾によれば、不凍水は束縛水よりさらに強い相互作用で結びついている水であり、澱粉鎖のごく近傍に存在し、アミロース、アミロペクチンに結合しているか、またはその周辺の微少領域に取り込まれた水であろうと述べている。

ここで、実験の結果では、自由水や束縛水が関与する比較的弱い相互作用の澱粉ネットワークは、澱粉ゲルの種類およ

び加熱と高圧処理でそれぞれの状態が異なるのに対し、不凍水が関与する強い相互作用の澱粉ネットワークでは、澱粉ゲルの種類にかかわらず、加熱および高圧処理のいずれも保蔵に伴って不凍水が増加している。なお、石田ら¹⁵⁾が行なった水分約50 %に調製したとうもろこし、および馬鈴薯澱粉ゲルの老化過程においても不凍水の増加が観察されている。

老化澱粉の構造についてはMatsukura ら²²⁾がA領域（酸に対して抵抗性を持つ酵素の影響を受けやすい領域）、B領域（老化過程にあるが糊化澱粉に近い領域）、C領域（老化したアミロースの領域）の三領域に分けて説明しモデル図を提唱している。また、石田ら¹⁵⁾は老化における不凍水の増加は、糊化で生じたB領域において露出した澱粉鎖に捕らえられた過剰の水が、老化により再構成されたA、あるいはC領域周辺で不凍水となっているとしている。

ところで、Fig.7に示したように、澱粉粒に含まれる平衡水分はDSCでは観測できない不凍水であることを意味している。また、澱粉の結晶水は澱粉粒の非晶質の部分に多く含まれている²⁰⁾ことから、加熱あるいは高圧処理した澱粉-水系の保蔵後の不凍水の増加は、主に結晶質部分が処理によって影響を受け、変性した非晶質部分に侵入した水が老化により再構成されていく過程で安定した水に移行したと考えられる。

結晶化度が比較的大きいとうもろこし澱粉および米澱粉は高圧処理によって結晶質部分が崩れ、B領域に捕らえられた水が保蔵に伴い再構成されながら上記の種々の領域に水が取り込まれていくものと考えられる。

うるち種に比べてもち種は保蔵後の不凍水の増加量が多かった。これは、もち種の方が結晶質部分が多いことに起因していると思われる。

なお、水の凍結・融解時の挙動は、高分子ネットワークのポアサイズの影響を受けることが知られている²³⁾。したがって、各種澱粉間のDSCの融解ピークの挙動が異なる要因として、澱粉ネットワークの網目構造のポアサイズが澱粉ゲルの種類によって異なることを考慮する必要がある。

今後、各種の澱粉ゲルに対して、ポアサイズの影響をX線回折⁷⁾等により、また、澱粉ゲル中の水の状態変化については、パルスNMR²⁴⁾等により、検討する必要があると思われる。

5. 結論

水分を50 %に調製した各種澱粉（A型：とうもろこし、うるち米、もちとうもろこし、もち米、B型：馬鈴薯）に600 MPaの高圧処理および80 °C、120 °Cの加熱処理を行い、処理直後および保蔵後のDSCによる氷の融解潜熱を測定した。また、このDSCの測定結果から各種澱粉-水系中の水の存在状態を比較検討した。

(1) 高圧処理では、A型澱粉がB型に比べてカーブの形状に大きな変化が認められた。一方、加熱処理では、B型澱粉の方が加熱の影響を受け易かった。

(2) 澱粉の種類にかかわらず、高圧処理を施した澱粉のピークトップは0℃付近に存在していることから、水が主に自由水で構成されていることが示された。一方、加熱処理による澱粉ゲルのピークトップは0℃以下であり、束縛水の多いことを示していた。

(3) 結晶化度が大きいと言われているもち種は、うるち種に比較して、加熱および高圧処理後の経時変化に伴い、不凍水の増加が顕著であった。

以上のことから、加熱処理による糊化澱粉と高圧処理による変性澱粉では、澱粉への水の侵入機構や、糊化澱粉で形成される分子ネットワークの分布状態が異なると考えられた。

文献

- 1) 堀江 雄、木村邦男、井田雅夫、吉田泰博、大龜邦仁、"高圧科学と加圧食品"（林 力丸編），さんえい出版、京都（1991），p.336.
- 2) 山崎 彰、笠川秋彦、杵渕美倭子、山田明文、"高圧バイオサイエンス"（功刀 滋、嶋田昇二、鈴木敦士、林力丸編），さんえい出版、京都（1994），p.328.
- 3) 林 力丸、"食品への高圧利用"（林 力丸編），さんえい出版、京都（1989），p.3.
- 4) 嶋田昇二、竹森保夫、秋保慶志、"高圧技術と高密度培養"（食品産業超高压利用技術研究組合編），健康産業新聞社、東京（1993），p.109.
- 5) 岡本竹己、宮間浩一、榎原伸一、"生物と食品の高圧科学"（林 力丸編），さんえい出版、京都（1993），p.124.
- 6) 笠川秋彦、山崎 彰、杵渕美倭子、山田明文、"高圧バイオサイエンス"（功刀 滋、嶋田昇二、鈴木敦士、林力丸編），さんえい出版、京都（1994），p.336.
- 7) Y. Hibi, T. Matsumoto and S. Hagiwara, *Cereal Chem.* **70**, 671-676 (1993).
- 8) 林田あつ子、林 力丸、"生物と食品の高圧科学"（林 力丸編），さんえい出版、京都（1993），p.105.
- 9) 江崎佐知子、林 力丸、"生物と食品の高圧科学"（林 力丸編），さんえい出版、京都（1993），p.110.
- 10) R. Hayashi and A. Hayashida, *Agric. Biol. Chem.* **53**, 2543-2544 (1989).
- 11) J. M. Thevelein and J. A. V. Assche, *Carbohydrate Research* **93**, 304-307 (1981).
- 12) A. H. Muhr and J. M. V. Blanshard, *Carbohydrate Polymers* **2**, 61-74 (1982).
- 13) 檜作 進、"澱粉科学ハンドブック"（二國二郎監修），朝倉書店、東京（1977），p.34.
- 14) 畠山立子、"新熱分析の基礎と応用"，（日本熱測定学会編），リアライズ社、東京（1991），p.40.
- 15) 石田信昭、小林登史夫、貝沼圭二、日食工誌 **35**, 98-104 (1988).
- 16) 山崎 彰、日本澱粉学会東日本支部講演要旨集, P.7, 新潟（1993）.
- 17) 太田 充、沖野孝之、島津評論 **47**, 307-311 (1990).
- 18) T. Shiotsubo and K. Takahashi, *Agric. Biol. Chem.* **48**, 9-17 (1984).
- 19) 檜作 進、"生物と食品の高圧科学"（林 力丸編），さんえい出版、京都（1993），p.81.
- 20) 檜作 進、"澱粉科学ハンドブック"（二國二郎監修），朝倉書店、東京（1977），p.25.
- 21) S. Hizukuri, M. Fujii and Z. Nikuni, *Biochem. Biophys. Acta.* **40**, 346-348 (1960).
- 22) U. Matsukura, A. Matsunaga and K. Kainuma, *Dengen Kagaku* **30**, 106-113 (1983).
- 23) N. Murase, T. Fujita and K. Gonda, *Cryo-Letters* **4**, 19-22 (1983).
- 24) E. Suzuki and N. Nagashima, *Chem. Lett.* **2**, 181-184 (1981).

要旨

本研究では、50%に水分を調製した各種澱粉（A型：とうもろこし、うるち米、もちとうもろこし、もち米、B型：馬鈴薯）に対し600MPaの高圧処理および80℃、120℃の加熱処理を行い、処理直後および保蔵後でのDSCによる氷の融解潜熱を測定した。また、このDSCのサーモグラムから各種澱粉ゲル中の水の存在状態を比較検討した。

その結果、高圧処理では、A型澱粉がB型に比べてサーモグラムの形状に大きな変化が認められた。一方、加熱処理では、B型澱粉の方が加熱の影響を受け易かった。また、澱粉の種類にかかわらず、高圧処理を施した澱粉ゲルのピークトップは0℃付近に存在していることから、水が主に自由水で構成されていることが示された。一方、加熱処理による澱粉ゲルのピークトップは0℃以下であり、束縛水の多いことを示していた。結晶化度が大きいと考えられているもち種（もちとうもろこし、もち米）は、うるち種に比較して、加熱および高圧処理後の経時変化に伴い、不凍水の増加が顕著であった。

以上のことから、加熱処理による糊化澱粉と高圧処理による変性澱粉では、澱粉への水の侵入機構や、処理した澱粉で形成される分子ネットワークの分布状態が異なると考えられた。