S3-1

Ultra high pressure (UHP)-assisted starch modification; acid hydrolysis, hydroxypropylation, acetylation, cross-linking and cationization

Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin, Korea
Moo-Yeol Baik

Ultra high pressure (UHP) processing is an attractive non-thermal technique because of its potential to achieve interesting functional effects. In spite of the rapid expansion of UHP application to food systems, limited information is available on effects of UHP on modification of starch and their structural and physicochemical properties. Therefore, functional roles of UHP in starch modification such as acid-hydrolysis, hydroxypropylation, acetylation, cross-linking and cationization of starch, as well as physicochemical properties of UHP-assisted modified starches were investigated. In case of UHP-assisted starch hydrolysis, corn starch with 2 N $C_2H_2O_4$ formed gel after UHP treatment, and corn starch with 2 N HCl showed partial destruction but corn starch with 2 N H_2SO_4 maintained its structure. Starch with 2 N HCl showed higher (42-47 %) degree of hydrolysis compared to starch with 2 N $C_2H_2O_4$ (about 14 %) and 2 N H_2SO_4 (13-14 %) regardless of increasing starch content up to 20 %. Therefore, UHP can be used for non-thermal starch hydrolysis and HCl would be a good catalyst for UHP starch hydrolysis compared to H_2SO_4 and $C_2H_2O_4$. Moreover, corn starch granules maintained their structure up to 450 MPa and were partially disintegrated at 600 MPa. Degree of hydrolysis did not change up to 450 MPa and dramatically increased at 600 MPa indicating that UHP-assisted starch hydrolysis increased with increasing destruction of starch granules. Pressing time did not affect the degree of hydrolysis. On the other hand, degree of hydrolysis and destruction of starch granules increased with increasing HCl concentration up to 4 N. In case of UHP-assisted hydroxypropylation of corn starch, swelling power, solubility, RVA pasting properties were in the medium range between native and conventionally hydroxypropylated corn starches. In case of UHP-assisted acetylation of corn starch, swelling power and solubility revealed higher value than native but lower than conventionally acetylated corn starch, and those values were increased with increasing acetic anhydride concentration. On the other hand, UHP-assisted acetylated corn starch showed distinctive RVA pasting properties compared to native and conventionally acetylated corn starches. UHP-acetylated corn starches showed relatively lower peak viscosity than both native and conventionally acetylated corn starches. In case of cross-linking with $POCl_3$, both UHP-assisted and conventional methods revealed similar physicochemical properties. Therefore, UHP cross-linking with $POCl_3$ can reduce the reaction time from 120 min to 15 min. On the other hand, in case of cross-linking with STMP/STPP, swelling power, solubility and RVA pasting properties of UHP-assisted cross-linked corn starch were clearly different with conventionally cross-linked corn starch. UHP-assisted cross-linked corn starches with STMP/STPP revealed similar behaviors to substituted (i.e. phosphorylated) corn starch. In case of UHP-assisted cationization of starch, most of physicochemical properties were similar to conventionally cationized starch. Considering DS value and reaction time, UHP-assisted (relative to conventional) cationization reaction may be more efficient way of preparing cationic starches. Therefore, UHP-assisted starch modification would be an attractive technology and can be effectively used in starch industry with relatively low cost and short reaction time.

S3-2

リン酸化オリゴ糖カルシウム (POs-Ca) のむし歯予防への応用

江崎グリコ(株) 健康科学研究所¹

○小林隆嗣¹, 田中智子¹, 釜阪寛¹

【目的】

これまで我々はリン酸化オリゴ糖カルシウム (POs-Ca) は、馬鈴薯澱粉より調製したリン酸基を含むオリゴ糖成分から作られるカルシウム素材であり、高い水溶性をもつことを示した。そして、高水溶性カルシウムとしての機能を人体において効率よく発揮する対象として、歯の再石灰化に着目して研究を行った。糖によってむし歯（う蝕）が形成される一方で、糖によりむし歯を防ぐというのは、糖質のネガティブな側面を見直し、健康への寄与のバリエーションを増やす取り組みと言える。むし歯は、飲食の際に生じる酸によって歯の主成分であるカルシウムを含むハイドロキシアパタイト（HAp）結晶が溶け出すことから始まるため、歯へのカルシウム補給が歯の健康維持に効果的である。また、POs-Ca はミュータンス連鎖球菌に資化されず、不溶性グルカン（ブラーク）形成を抑制する。そこで我々はPOs-Ca がむし歯の手前である初期むし歯（初期う蝕）にカルシウムを補給して健全な状態に戻す（再石灰化）効果を検証した。さらにHApの結晶構造レベルまで回復する効果をSPring-8で検証した。そしてフッ化物との併用によるフッ素の浸透も解析することで、POs-Caが従来のカルシウムとは異なる再石灰化に適した性質を有するかどうかを検討した。

【方法】 1. 歯エナメル質を酸処理することで初期むし歯を形成させた後、唾液と同様のカルシウム/リン濃度（1.5/3.6 mM）に調整した溶液（人工だ液）もしくは人工だ液にカルシウム濃度6 mMとなるようにPOs-Caを添加した溶液に浸し、再石灰化の度合いを比較した。また、1 ppmのフッ化物イオンを共存させて同様の再石灰化を行わせた。

2. 1. で処理した歯について、transversal microradiography (TMR) で再石灰化によるミネラル変化量を測定した。Ca量が変動する表層領域の結晶構造を大型放射光施設SPring-8 BL40XUにおいてX線回折法を用いて測定し、歯の丈夫さに関連のあるHAp結晶量と配向性を調べた。

3. フッ化物の歯への浸透について、TOF-SIMSとSPring-8 BL27SUにおけるF-K XANES測定により、歯のHApがフッ化物イオンと反応し、耐酸性の高いフッ化アパタイト（FAp）が形成されているかを検討した。

【結果】 1. POs-Caは人工だ液中でリン酸と共存しても不溶性の塩を形成しにくく、溶液カルシウム濃度が高まった。それによってPOs-Ca添加時の再石灰化度はPOs-Ca非添加のときに比べて有意（ $p < 0.05$ ）に高まった。

2. POs-Caによる再石灰化で回復した歯のカルシウムは、元の歯と同じ配向性をもつHAp結晶となっていることがわかった。さらに、POs-Ca添加によって、非添加時に比べて有意（ $p < 0.05$ ）に結晶量が増大していた。

3. フッ化物イオンは、通常のカルシウムではフッ化アパタイトと異なる物質として歯に積層していたのに対し、POs-Caではハイドロキシアパタイトの水酸化物イオンがフッ化物イオンに1置換した中間体か2置換したFApと思われる物質が形成されていた。

以上より、POs-Caは歯にカルシウムを補給し、健全な歯と同じ構造に戻す働き（再結晶化効果）があると考えられる。食品として安心して摂取できるため、手軽にかつ効果的に歯の健康を保つことができる素材であると言える。