特集 —— 生命科学と高圧力—圧力が導く研究の新潮流 ——

澱粉の圧力糊化

Starch Gelatinization Induced by High Hydrostatic Pressure

山本 和貴

Kazutaka YAMAMOTO

Starch gelatinizes when sufficiently heated in the presence of sufficient amount of water. Upon gelatinization, starch crystallinity is lost with the granules swollen. Depending on the botanical origin of starch, requirements for heat gelatinization may differ. Starch gelatinization can also be induced by high hydrostatic pressure. Requirements for pressure gelatinization may also differ depending on botanical origin of starch, pressure, water, and temperature. Characteristics of pressure gelatinization will be briefly reviewed as compared with heat gelatinization.

[*starch, pressure gelatinization, high hydrostatic*]

1. はじめに

澱粉[1,2]は、食品の主要成分の一つとして、特にエネルギー源として重要であり、トウモロコシ、馬鈴薯、米、小麦等の作物に含まれた状態で加工されて摂取されるのみならず、それぞれから抽出精製した澱粉として食品産業・工業分野で利用されている。トウモロコシ澱粉は糖化工業ではアミラーゼ系の酵素で分解してブドウ糖を得るための原料として広く利用され、馬鈴薯澱粉は片栗粉と言う慣用名で食品増粘剤として家庭でも利用され、コメ澱粉はその粒径の細かさを活かした特殊用紙類のサイジング、コーティング用途がある。その他、タピオカ澱粉等は、化学処理によって澱粉粒子の表面修飾を行って化工澱粉（もしくは加工澱粉）として利用されている。近年では、澱粉は生分解性プラスチック素材の一つとして利用され実用化されている。いずれの場合も、澱粉を水とともに加熱して糊にすることにより、酵素分解性、粘性等の特性を活用している。

澱粉の高圧処理[3-5]に関しては、同じく食品主要成分であるタンパク質と比べると、十分に研究されているとは言い難い。これは、澱粉、タンパク質の構造の違いに起因すると考えられる。

タンパク質に高圧力が及ぼす影響については、様々な手法により分子レベルで調べられている。タンパク質分子は、20種類のアミノ酸が基本単位であり、遺伝子暗号に従ってこれらアミノ酸が配列した特定の一次構造を持ち、それが折れ曲がることにより二次構造を作り、更に積み重なって立体的な三次構造となる。時として他のタンパク質分子と会合して四次構造をも形成する。タンパク質分子は、単離して解析することが可能であり、単離したタンパク質分子を結晶化させ、その立体構造をX線回折により解析することも可能である。

一方、澱粉は、基本単位はグルコースのみでありタンパク質と比べると単純に思われるが、単純なものとの組合せにより構成されることから、その構造解析はむしろ困難である。それ故に高圧力研究を含めた研究全般において、澱粉の研究はタンパク質のそれと比べると進展が難しい。これまでに様々な植物由来の澱粉を高圧処理した研究報告はあるが、その高圧処理における特性に関しては、データの系統的理解は始まったばかりで、全体像を把握するまでには至っていない。

ここでは、これら背景を踏まえて、高圧力によって誘導される澱粉の圧力糊化について概説する。

〒305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12 飼農研機構 食総研

Food Piezotechnology Laboratory, Food Engineering Division, National Food Research Institute, National Agriculture and Food Research Organization, 2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8642

Electronic address: kazutaka@affrc.go.jp

2. 澱粉の科学

澱粉[1,2]は、水に不溶の小粒子で、植物の種類によって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 hilum（ハイラム、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される。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）である。 α -1,4 結合した直鎖状のアミロース（重合度 = $10^2 \sim 10^4$ ）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（重合度 = $10^4 \sim 10^5$ ）とから構成される。澱粉の化学構造自体は比較的単純であるが、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、糯性（waxy：ワキシー）と呼ばれる。澱粉にヨウ素を垂らすと紫色を呈するのは、アミロースがヨウ素分子を取り込んだ螺旋状構造を形成するからであり、澱粉が結晶性を示すのは、主にアミロペクチン鎖間で二重螺旋構造をとって規則的に配列して微結晶領域を構成することが原因とされている（Fig. 1）。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、その回折パターンから三種類に分類される。すなわち、トウモロコシ澱粉に代表される A 型、馬鈴薯澱粉に代表される B 型、これらの二つの重ね合わせの C 型である。アミロペクチンの分子構造についての知見は集積されているが、X 線回折パターンの違いを十分に説明できるまでには至っていない。また、澱粉粒子構造については、各種モデルが提案されてはいるが、確定した構造はない。

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糊になる。これは「熱糊化」または単に「糊化」と呼ばれる。この際、澱粉粒子は吸水して膨潤し、粒子断面に見られる成長環と呼ばれる同心楕円状の層状構造は消失する（Fig. 2）。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 分子以上の水が必要[6]とされている。糊になった澱粉は、例えば冷蔵庫で保存すると、新たな結晶を形成して硬くなる。この現象は老化[7]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いが、老化澱粉は、酵素による分

Fig. 1. Amylose and amylopectin as starch molecules [3].

Fig. 2. Heat gelatinization of a starch granule (A) Starch granule suspended in water: cross section of the granule presents lamellar structure of concentric ellipsoids. (B) Heating induces the swelling and disruption of the granule. Molecular motion is accelerated by heating and the lamellar structure is lost by swelling. (C) Further heating leads to the complete gelatinization where the granular shape is not observed. (A-C) Figures re-printed from [3], with kind permission from the Institute of Canning Technology © 2006.

Fig. 3. Pressure gelatinization of a starch granule [3]. (A) Starch granule suspended in water. (B) The starch granule can be partially gelatinized by HHP with swelling of the granule induced. (C) Completely pressure-gelatinized starch granule can retain the granular shape.

解を受けにくい。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。圧力糊化した澱粉粒子は、膨潤しつつも粒子形状を保ち、層状構造も保持される（Fig. 3）。

3. 澱粉の異方的圧縮

澱粉のような粉体を高圧処理すると、異方的または等方的圧縮が起こりうる。澱粉の水懸濁液のように、澱粉粒子が圧力媒体中にある場合には、圧力媒体がピストンから受けた力により圧縮し、その圧力が澱粉粒子に伝わるので等方的圧縮となり、澱粉粒子は各方向から等方的な力を受ける。一方、澱粉だけをシリンダーに入れてそのままピストンで直接的かつ一次的に押すような圧縮では、圧力媒体中にない澱粉粒子は澱粉粒子が変形して完全に充填されるまで異方的な偏った圧力を受ける (Fig. 4)。

高圧力を積極的に利用して澱粉を糊化するという観点は、異方的圧縮実験が主だった研究の黎明期には見られない。むしろ、製粉の際に、ボールミル等の力学的衝撃として加わる圧力が澱粉に及ぼす影響を調べることが目的であった。ボールミルでは、澱粉を幾つかの重いボールと共に入れた容器を回転させて、ボールが容器内で落下して澱粉に衝突する際に澱粉を物理的に損傷する[8]。この際には衝突面で瞬間的に高い異方的な圧力が発生しうる。

澱粉に圧力が及ぼす影響について、1929年[9]の古い一文がある。「*Stärke, bei 20000 atm. einem gleitenden Druck ausgesetzt, verliert ihr Röntgenogramm.* (2万気圧の磨り圧に晒された澱粉は、X線回折像を失う)」というもので、圧力糊化についての最も古い記載と考えている。実験条件の記載はないが、当時の等方的圧縮での到達圧力から推測

すると、おそらく異方的圧縮実験の結果と推測される。

その後、澱粉の異方的圧縮実験が幾つか報告されている。1968年[10]には調湿した各種澱粉をピストンでプレス処理 (588.4 MPa) し、顕微鏡観察、X線回折測定、ヨウ素結合能、水溶性、エタノール溶解性、各々に溶解したグルコース量、酵素分解性が調べられている。等方的圧縮でないため、顕微鏡写真に見られる澱粉粒子は粉碎した場合[11]と同様に平たく潰れているが、澱粉を損傷させて利用性を高めるといった観点からの新しい試みであった。

4. 澱粉の等方的圧縮

均一かつ瞬時に圧力が伝達される高圧処理の特徴は、等方的圧縮によって活かされる。澱粉は水の共存下で糊化するので、必然的に澱粉-水懸濁液が用いられる。通常は、この懸濁液を密閉した袋に入れて、水等の圧力媒体で満たした容器に入れて等方的に圧縮する (Fig. 5)。近年の研究報告においては、澱粉を等方的に圧縮する場合が殆どである。一方、水分を殆ど含まない澱粉だけを袋に入れて処理すると、圧力糊化の現象は観測されず、上述の異方的圧縮

Fig. 4. Isotropic (A→a) and anisotropic (B→b) compressions of starch [3].

Fig. 5. Pressure gelatinization of starch-water mixture by isotropic compression [3].

縮によって澱粉粒子が互いに押し合って圧縮変形するのみである。このような澱粉試料は非常に堅く、白い石のようでもある。

1981年には、馬鈴薯澱粉の希薄懸濁液（0.4%）が4分間、最大253.3 MPaで処理されると、その糊化温度が高圧処理で上昇し、その効果は152.0 MPa以上で変わらないことが明らかにされた[12]。翌年には、小麦及び馬鈴薯澱粉の糊化に及ぼす圧力（200～1500 MPa）の影響が、顕微鏡による糊化粒子割合の計数、小角光散乱（SALS）、示差走査型熱量分析（DSC）で解析され、室温で含水量の少ない澱粉を糊化させるには高い圧力が必要であることが示され、高圧力下での観察が可能な示差熱量分析計（DTA）を用いてパラフィンワックスと小麦、馬鈴薯、エンドウ豆の各澱粉とが比較された[13,14]。しかし、これら研究においては、極めて限られた高圧力条件下でのデータしか得られていない。

5. 食品加工の視点での圧力糊化

1987年、食品加工への高圧力の本格的利用が提唱[15]され、圧力糊化の研究が活発になった。高圧加工澱粉利用の観点から、高圧処理による澱粉への影響がより詳細に調べられ、多角的に解析された[16,17]。100～600 MPa程度で澱粉水懸濁液を処理すると、アミラーゼによる消化性が増し[16,18]、DSCにおける糊化時のエンタルピー変化（ ΔH_{gel} ）の減少が見られ、粉末X線回折における結晶性が低下し、澱粉水懸濁液を加熱しながら粘度を測定するアミログラフで特徴的な糊化曲線が得られている。小麦澱粉は300～400 MPa、トウモロコシ澱粉は400～500 MPaでの処理により非常に良くアミラーゼにより分解されること、馬鈴薯澱粉は約500 MPaの処理でも僅かにアミラーゼ消化性が高まるに過ぎなかったこと、温度を25℃から60℃まで変化させつつ高圧処理すると、高温ほどアミラーゼ消化性が増すこと、加圧時間が長くとも必ずしも消化性は向上するものではないこと、粒子形状を保ちつつ膨潤して糊化しうること[19-21]等、多くの知見が得られた。

6. 圧力糊化の評価

初期の研究以降、高圧処理を施した各種澱粉が様

々な手法で解析されるようになった。

澱粉粒子を偏光顕微鏡で観察すると、生澱粉はハイラムを中心にポリエチレン等の球晶と同様な偏光性を示すが、糊化澱粉ではハイラムが消失し偏光がない[1,2]。澱粉の高圧処理研究の黎明期以来、この偏光性の消失により圧力糊化を評価している例は多い[12,13,19-22]。偏光性を示す澱粉粒子の数を数え、その割合から糊化度を求めるのだが、偏光性消失の見極めに主観を伴う場合があるため、DSCでの ΔH_{gel} の測定値との比較により検量線が求められることがある[23]。光学顕微鏡でヨウ素染色した澱粉粒子を観察し、或いは走査型電子顕微鏡観察により澱粉粒子の変形もしくは損傷を調べることもできるが、透過型電子顕微鏡での観察例は見られないようである。

DSCは、圧力糊化の定量分析に広く用いられている。澱粉の種類によっても異なるが、水が十分に存在する条件下では、澱粉結晶の融解に起因する吸熱ピークが60～70℃近傍に見られる。このピーク面積を ΔH_{gel} として糊化の指標とする。 ΔH_{gel} は無処理の生澱粉で最大値を示し、完全糊化すると最小値ゼロとなる。ピークの立ち上がりとなる開始温度（ T_o ）、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[12,23-25]。2.5 MPaまで加圧可能な測定室での高圧DSCを用いて低水分含量の大麦澱粉の解析を行い、加圧すれば熱糊化に必要な水分含量以下でも糊化が開始しうることも示されている[26]。老化による再結晶の融解が50℃近傍に吸熱ピークとして観察され、このピーク面積（老化結晶融解エンタルピー： ΔH_{retro} ）を用いた老化の定量的評価も可能である[24,25,27]。

X線回折測定においては、結晶性が低下してアモルファスハローのみを示す試料を、糊化したと判断することができる。アモルファスハローをバックグラウンド図形とし、結晶性が残る澱粉の回折図形から差し引いた部分の面積から結晶化度を求めて評価した報告も見られる[28]。糊化澱粉が老化するとB型図形を示すので、未処理の状態でもB型図形を示す馬鈴薯等の澱粉においては、圧力糊化とその老化とを評価する場合には、X線回折図形のみならず、DSC等の別手法と組み合わせる必要がある。

固体有機化合物の有力な構造解析手法である ^{13}C 観測CP/MAS法を用いたNMRスペクトルの解析も行われている[29,30]。高圧処理した馬鈴薯澱粉には、アモルファス澱粉に特徴的[31]なピークが見

られる[29]。

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた顕微鏡観察の報告もある。馬鈴薯澱粉の圧力糊化の過程をビデオ観察すると、糊化圧力に到達して圧力糊化が始まると、糊化開始圧力以下に戻すまでは膨潤は止まらないという[32]。膨潤速度定数から求めた活性化体積は $-18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ で、球体よりも回転楕円体の澱粉粒子の糊化圧力はかなり低い[32]。300–500 MPa 耐圧のセル内で澱粉粒子の膨潤を光学顕微鏡観察した例もある[33,34]。

フーリエ変換赤外分光 (FTIR) 法については、DAC 内での直接測定がなされている。コメ[35,36]、馬鈴薯・トウモロコシ・エンドウ豆・タピオカ・糯性トウモロコシ[35]の各澱粉のアモルファス、結晶にそれぞれ特徴的な吸収が着目され、それらの強度比が加圧または加温により協同的に変化してシグモイド型の図形となる。一方、アミロース及びアミロペクチンの 1 : 1 混合物または各成分を個別に水に懸濁して同様の測定を行うと、加圧または加温による変化が単調で、澱粉とは全く異なる依存性を示すことから、澱粉粒子内でアミロース及びアミロペクチンが不完全に充填されていることの重要性が指摘されている[36]。これら圧力糊化の *in situ* での測定データは、他の生体高分子[37]と同様に熱力学的解析がなされている。

7. 圧力糊化と水

澱粉の熱糊化には水の存在が不可欠であるが、圧力糊化についても同様である。熱糊化の研究においては、澱粉と水との関係について数多くの知見がある[1,2]。しかしながら、圧力糊化に及ぼす澱粉水分含量の影響について系統的に調べた例は十分でない。

水分含量が低い系においては、ピストンによる異方的圧縮の報告が殆どである。水分含量 2–36% の馬鈴薯、小麦、トウモロコシの各澱粉を異方的に圧縮すると、その酵素消化性が極小値を示す水分含量は、馬鈴薯澱粉では約 19%、小麦およびトウモロコシ澱粉では約 14% であったと報告されている[10]。また、風乾もしくは乾熱して 15.1% に調湿した馬鈴薯澱粉を 0.8–1.2 GPa で異方的に圧縮すると、還元性が増すとの報告[38,39]もあり、ここでは、共有結合エネルギーと同水準の圧縮エネルギーが加えられているために、水がルイス塩基とし

て働いて分子鎖の切断が起きたと推測されている。一方で、高圧処理した澱粉の化学結合は切断されないとの報告も複数ある[28,40,41]。

水分含量が高い系では、多くが等方的圧縮実験系で、特に 70–95% 付近の高水分域で各々水分含量条件を一定にした実験が殆どであり、これらの結果のみから、圧力糊化への水分含量の影響を比較議論することはできない。水分含量が異なる試料を複数調製して高圧処理した報告は少ないが、例えば、42, 56, 71% の水分含量に調整した小麦澱粉を 600 MPa, 20°C で 15 分間処理した後に DSC 測定し、糊化には少なくとも 50% 程度の水分が必要との報告がある[19]。また、水分含量 50, 67% の各種澱粉を 690 MPa, 室温で 5 分間処理し、67% 試料の糊化度が高かったとの報告[40]もある。

上述のように、限定的な水分含量条件での圧力糊化に関する報告が多かったが、近年、トウモロコシ澱粉[27]、馬鈴薯澱粉[24]について、13–90% の広範な水分含量で 300–1200 MPa での高圧処理を 40°C で 1 時間行い、水分含量が高い程、完全圧力糊化に必要な処理圧力が低くなることが相図で示されている。また、高圧力の保持時間については、66 時間までの馬鈴薯澱粉の長時間高圧処理において、圧力糊化自体には保持時間の影響は大きくないが、保持時間が長い程、水分含量が高い程、糊化開始温度が上昇するとの報告がある[25]。

8. 高圧処理澱粉の力学物性

高圧処理澱粉の力学物性は、熱処理澱粉のそれとは異なり[19–21,40,42]、また、熱糊化澱粉ではアミロースが粒子から溶出するが、圧力糊化澱粉ではアミロースが殆ど溶出しないか[21]又は全く溶出せず[19]に粒子形状を保ったまま糊化する[19,21]。高圧処理時間がオオムギ澱粉[20]、糯性トウモロコシ澱粉[42]のゲル化に及ぼす影響が調べられているが、低めの高圧力で部分糊化したものが処理時間を長くして完全糊化する可能性については検討の余地があるとされている。また、各種澱粉を 690 MPa で処理し、高圧処理澱粉の物性を RVA (Rapid Visco-Analyzer) により測定し、化学構造の異なる各種澱粉との構造–力学物性相関についての議論もある[40]。

9. 澱粉の酵素分解と高圧処理

熱糊化により澱粉の酵素受容性（酵素消化性）が高まるので、澱粉産業では熱糊化澱粉液に耐熱性 α -アミラーゼ等の酵素を作用させてグルコースを生産している。圧力糊化澱粉も熱糊化澱粉同様に酵素受容性が高まる[18]。澱粉の分解酵素には、 α -アミラーゼ、 β -アミラーゼ、グルコアミラーゼ等があるが、小麦粉及び大麦粉の懸濁液を 800 MPa まで高圧処理し、内在性の α -アミラーゼ及び β -アミラーゼによる処理中のグルコース生産性を調べ、圧力増加によって糊化度が増加し、ある一定以上の圧力ではこれら酵素の失活によりグルコース生産性が減少することが示されている[43]。緩衝液中及び基質（可溶性澱粉）含有緩衝液中における *Bacillus amyloliquefaciens* 由来の α -アミラーゼ（BAA）を 400 MPa まで高圧処理し、加水分解反応速度

から、BAA の高圧不活性化の活性化体積を、緩衝液中で $-28.4 \pm 2.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 、基質含有で $-13.8 \pm 2.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と求め、基質存在下では基質が酵素に結合することにより耐圧性が増すとも言われている[44]。

10. 澱粉の老化と高圧処理

熱糊化澱粉は、澱粉含有量 30～60% で、保存を 60℃ 以下の凍結しない低温で行う程、老化しやすい。澱粉含有量が低い状態や高温では分子間会合が難しく、また、溶媒の水が少なすぎたり凍結したりすると分子運動性の低下により会合が抑制され、老化結晶の生成が起こりにくくなる[1,2]。

一方、高圧処理においても澱粉の老化が報告されている。圧力糊化澱粉の老化速度は熱糊化澱粉のそれよりも遅いという報告[17]があるが、その後、小

Fig. 6. State diagrams of potato starch-water mixtures (10–60%, w/w) which were HHP-treated (400–1000 MPa) in the temperature range between 20 and 70°C. (A) Diagrams (treatment pressure vs. starch content) are arranged along the treatment temperature; (B) the diagrams were replotted (treatment pressure vs. treatment temperature) and arranged along the starch content. Figures re-printed from [45], with kind permission from Elsevier © 2012.

麦, トウモロコシ等の澱粉の高圧処理直後から DSC の 50°C 近傍の吸熱ピークが見られることから, 「急速老化」が起こっていると説明された[19]。更にこの現象をトウモロコシ澱粉で再現し, 保存試験を行って DSC 及び X 線回折で解析したところ, 熱糊化澱粉に見られる老化とほぼ同じことが判明し, しかも急速老化には至適水分含有量のみならず, 至適処理圧力が存在することがわかった[27]。

澱粉が老化すると硬くなり, 炊飯米や餅の食感を損なうのが一般的で, 食品産業では, 老化を防ぐ努力がなされている。一方, 春雨のように老化を活用する食品もあり, 近年では, 消化性の低い老化澱粉が, 機能性成分である難消化性澱粉の一つとして注目されている。高圧処理による急速老化は, 難消化性澱粉の新たな製造方法として利用可能かも知れない。

11. 今後の展望

澱粉の圧力糊化は, 系統的な理解は始まったばかりである。小麦澱粉 (5%) について相図 (圧力 vs. 温度) が示された[22,23]後, 馬鈴薯澱粉について, 40°C での相図 (圧力 vs. 澱粉含量) [24], 長時間処理 (66 時間) の影響[25], 20°C~70°C での相図 (Fig. 6) が示され[45], 少なくとも馬鈴薯澱粉の圧力糊化及び老化については系統的把握が可能となった。その他多数の澱粉についての理解はまだ十分に進んでいないが, トウモロコシ澱粉[46]については, 近年研究が進み, 特に, 高圧力下での澱粉の化学修飾による化工澱粉製造についての報告が近年増えている[47]。

熱糊化については, 糊化または老化に及ぼす第三成分の影響について多くの報告があり, 老化抑制因子も多数知られている。しかし, 圧力糊化に第三成分が及ぼす影響についての研究は数例[12,34,39]しかなく, 今後の展開が待たれる。

食品加工における熱利用の研究は歴史も長く情報も多いが, これと比べると高圧食品加工についての知見は極めて少ない。同様に, 熱糊化の研究と比較すると, 圧力糊化についての研究は十分になされているとは言えない[5]。

また, 熱糊化特性, 化学構造分析, 各種顕微鏡観察等の結果から, 澱粉粒子の構造を明らかにする試みは多々あるが, 澱粉粒子構造について未解明な部分が多く, 圧力糊化の視点から構造に言及している

例は殆どない。

今後, 上記の未解決点を踏まえ, 圧力糊化の研究を深化させることにより, 食品高圧加工における澱粉の利活用技術, 生分解性プラスチック等の非食品用途としての利用技術を開発し, また, 澱粉科学における澱粉粒子構造解明へ向けて高圧力を利用した構造解の視点から新たな知見を集積することが望まれる。

参考文献

- [1] 澱粉科学の事典 (朝倉書店, 東京, 2003).
- [2] 澱粉の科学と技術—澱粉研究懇談会 50 年の歩みと展望—(澱粉研究懇談会, 茨城, 2010).
- [3] 山本和貴: 食品と容器, **47** (8), 448–456 (2006).
- [4] 山本和貴: 高圧力の科学と技術, **6**, 31 (2006).
- [5] K. Yamamoto, K. Kawai, K. Fukami, S. Koseki: *Food*, **3**, 57 (2009).
- [6] J.W. Donovan: *Biopolym.*, **18**, 263 (1979).
- [7] R. Hoover: *Food Rev. Int.*, **11**, 331 (1995).
- [8] H. Brown, J. Heron: *J. Chem. Soc.*, **35**, 596 (1879).
- [9] K.H. Meyer, H. Hopff, H. Mark: *Ber. Dtsch. Chem. Gesell. Berlin*, **1103** (1929). (in German)
- [10] C. Mercier, R. Charbonniere, A. Guilbot: *Stärke*, **20**, 6 (1968). (in French)
- [11] C.R. Jones: *Cereal Chem.*, **17**, 133 (1940).
- [12] J.M. Thevelein, J.A. Van Assche, K. Heremans, S.Y. Gerlisma: *Carbohydr. Res.*, **93**, 304 (1981).
- [13] A.H. Muhr, J.M.V. Blanshard: *Carbohydr. Polym.*, **2**, 61 (1982).
- [14] A.H. Muhr, R.E. Wetton, J.M.V. Blanshard: *Carbohydr. Polym.*, **2**, 91 (1982).
- [15] 林力丸: 食品と開発, **22**, 55 (1987).
- [16] 林力丸, 林田あつ子, 原田努: 澱粉科学, **34**, 261–261 (1987).
- [17] S. Ezaki, R. Hayashi: in *High Pressure and Biotechnology*, eds. C. Balny, R. Hayashi, K. Heremans, P. Masson (Colloque INSERM/John Libbey Eurotext Ltd., London, 1992), p. 163.
- [18] R. Hayashi, A. Hayashida: *Agric. Biol. Chem.*, **53**, 2543 (1989).
- [19] R. Stute, R.W. Klingler, S. Boguslawski, M.N. Eshtiaghi, D. Knorr: *Starch/Stärke*, **48**, 399 (1996).
- [20] M. Stolt, S. Oinonen, K. Autio: *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **1**, 167 (2001).
- [21] J.P. Douzals, J.M. Perrier Cornet, P. Gervais, J.C. Coquille: *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 4824 (1998).
- [22] B.A. Bauer, D. Knorr: *J. Food Eng.*, **68**, 329

- (2005).
- [23] J.P. Douzals, J.M. Perrier-Cornet, J.C. Coquille, P. Gervais: *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 873 (2001).
- [24] K. Kawai, K. Fukami, K. Yamamoto: *Carbohydr. Polym.*, **67**, 530 (2007).
- [25] K. Kawai, K. Fukami, K. Yamamoto: *Carbohydr. Polym.*, **69**, 590 (2007).
- [26] J. Vainionpää, P. Forssell, T. Virtanen: *Starch/Stärke*, **45**, 19 (1993).
- [27] 山本和貴, 深見健, 松原真樹, 根本清子, 八田珠郎: 第45回高圧討論会講演要旨集, p. 190 (2004).
- [28] Y. Hibi, T. Matsumoto, S. Hagiwara: *Cereal Chem.*, **70**, 671 (1993).
- [29] W. Błaszczak, S. Valverde, J. Fornal: *Carbohydr. Polym.*, **59**, 377 (2005).
- [30] W. Błaszczak, J. Fornal, S. Valverde, L. Garrido: *Carbohydr. Polym.*, **61**, 132 (2005).
- [31] M.J. Gidley, S.M. Bociek: *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**, 7040 (1985).
- [32] J. Snauwaert, K. Heremans: in *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology*, ed. H. Ludwig (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999), p.349.
- [33] B.A. Bauer, M. Hartmann, K. Sommer, D. Knorr: *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **5**, 293 (2004).
- [34] H. Simonin, C. Guyon, M. Orlowska, M. de Lamballerie, A. Le-Bail: *LWT*, **44**, 779 (2011).
- [35] P. Rubens, J. Snauwaert, K. Heremans, R. Stute: *Carbohydr. Polym.*, **39**, 231 (1999).
- [36] P. Rubens, K. Heremans: *Biopolym.*, **54**, 524 (2000).
- [37] L. Smeller: *Biochim. Biophys. Acta*, **1595**, 11 (2002).
- [38] E. Kudłā, P. Tomasik: *Starch/Stärke*, **44**, 167 (1992).
- [39] E. Kudłā, P. Tomasik: *Starch/Stärke*, **44**, 253 (1992).
- [40] H. Katopo, Y. Song, J.-L. Jane: *Carbohydr. Polym.*, **47**, 233 (2002).
- [41] J.C. Cheftel: in *High Pressure and Biotechnology*, eds. C. Balny, R. Hayashi, K. Heremans, P. Masson (Colloque INSERM/John Libbey Eurotext Ltd., London, 1992), p. 195.
- [42] M. Stolt, N.G. Stoforos, P.S. Taoukis, K. Autio: *J. Food Eng.*, **40**, 293 (1999).
- [43] M.R.A. Gomes, R. Clark, D.A. Ledward: *Food Chem.*, **63**, 363 (1998).
- [44] E. Raabe, D. Knorr: *Starch/Stärke*, **48**, 409 (1996).
- [45] K. Kawai, K. Fukami, K. Yamamoto: *Carbohydr. Polym.*, **87**, 314 (2012).
- [46] K. Fukami, K. Kawai, T. Hatta, H. Taniguchi, K. Yamamoto: *J. Appl. Glycosci.*, **57**, 67 (2010).
- [47] H.-S. Kim, B.-Y. Kim, M.-Y. Baik: *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **52**, 123 (2012).
- [2013年1月4日受付, 2013年1月13日受理]
© 2013 日本高圧力学会