

ノート

ヒドロキシプロピルでん粉中のヒドロキシプロピル基の定量分析

平 木 祐 恵, 松 代 康, 笹 谷 隆, 水 城 勝 美

Quantitative Analysis of Hydroxypropyl Group in Hydroxypropyl Starch

Satie HIRAKI, Yasushi MATSUSHIRO, Takashi SASATANI, and Katsumi MIZUKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

The spectrophotometric determination of the hydroxypropyl group in hydroxypropyl starch were investigated.

Hydroxypropyl starch were carried out by heating to hydolysis of the hydroxypropyl group with sulfuric acid, and dehydrated to propionaldehyde. these products were reacted with ninhydrin.

The calibration carve was prepared with standard aqueous solutions containing propylene glycol.

This method was possible to determination of the degree of substitution in hydroxypropyl starch.

It was confirmed that the method was useful the identification of hydroxypropyl starch in rice flour and wheat flour.

1 緒 言

エーテル化でん粉は、種類も多く、特性も変化に富み、繊維工業、製紙工業、食品工業等に広く用いられ、その輸入量も非常に多い。さらに、最近では、菓子や麺類等の食品原料として、米粉とヒドロキシプロピルでん粉との混合物も多く輸入されている。

関税率表では、未処理でん粉（生でん粉）は税番第 11.08 項に、でん粉誘導体は税番第 35.05 項に、穀粉とでん粉誘導体との混合物は、税番第 19.01 項に分類され、関税率表上の取扱い及び輸入制度上の取扱いが異なり、これらの相互の鑑別が必要となる。

税関分析において、エーテル化でん粉は、よう化水素酸による分解物をガスクロマトグラフィで分析する方法により確認しているが、この方法は操作が煩雑で熟練を要し、ヒドロキシプロピル基の定量が困難である。

ここでは、ヒドロキシプロピルでん粉を硫酸で分解し、ニンヒドリンを発色剤としてヒドロキシプロピル基を比色定量する方法について検討したところ、良好な結果が得られ、ヒドロキ

シプロピルでん粉の置換度の測定が可能であることが分かったので報告する。

2 実 験

2.1 試薬および試料

試薬：IN 硫酸，濃硫酸，ニンヒドリン

試料：エーテル化でん粉

（松谷化学工業）10種類

（日澱化学工業）2種類

（輸入品）5種類

タピオカでん粉（和光純薬工業製）

小麦粉（日本製粉製）

米粉（標準タイ米）

もち米粉（輸入品）

脱脂粉乳（輸入品）

乳脂肪（標準品）

ラクトアルブミン（輸入品）

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

2.2 装 置

島津ダブルビーム分光光度計 UV - 190

2.3 ヒドロキシプロピルでん粉の置換度 (ds) の測定

精製した試料 0.1g を秤量し、1N 硫酸 25ml に分散させて沸騰水浴中で加熱、溶解し、冷却した後、水で 100ml に定容し、検液とする。検液 1ml を共栓付目盛付試験管に分取後、濃硫酸 8ml を加えてよく混合し、沸騰水浴中で正確に 3 分間分解を行う。分解後、直ちにアイスバスに移して冷却し、ニンヒドリン試薬 1ml を加え、よく混合する。これを 25 恒温槽に移して正確に 100 分間発色させる。濃硫酸を加えて 25ml に定容し、分光光度計を用いて 590nm における溶液の吸光度を測定する。吸光度の測定は正確に 5 分後に行う。対照溶液は、同じ種類の生でん粉を用いて同様に操作し、対照溶液とする。

なお、標準検量線は、プロピレングリコール (10 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 水溶液を用いて上記同様に操作し、作成する。また、プロピレングリコールからヒドロキシプロピル基への換算係数として 0.7763 を用いる。

置換度の計算

$$H (\%) = (C \times 0.7763 \times 100) / (S \times 10^6) \times 100$$

ただし、

H : ヒドロキシプロピル基 (%)

C : 吸光度から求めたプロピレングリコールの濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

S : 試料重量 (ドライベース) (g)

$$\text{置換度 (ds)} = (162H) / (5,900 - 58H)$$

2.4 ブランクテスト及び混合物の影響

プロピレングリコール及びタピオカでん粉について、2.3 により操作した溶液の、360 ~ 800nm の吸収曲線を測定し、ブランクテストを行った。また、小麦粉、米粉、もち米粉、脱脂粉乳、乳脂及びラクトアルブミンについても同様に吸収曲線を測定し、590nm における吸光度の影響について、比較、検討した。

2.5 混合物中のヒドロキシプロピル基の定量

米粉とヒドロキシプロピルでん粉を 85:15 の割合で混合したもの、及び小麦粉とヒドロキシプロピルでん粉を 85:15 の割合で混合したものを試料とし、2.3 によりヒドロキシプロピル基の定量を行った。対照溶液には、米粉及び小麦粉を用いた。

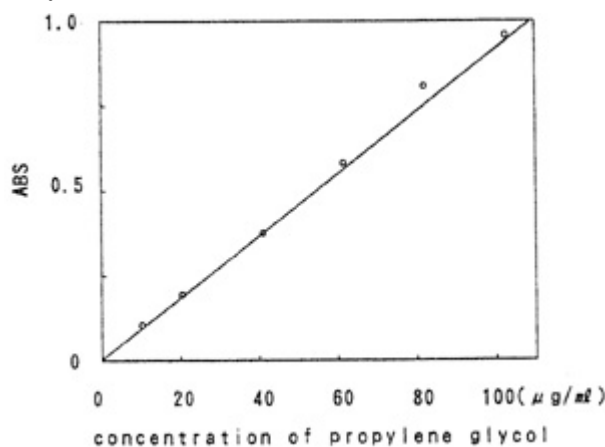


Fig. 1 Calibration curve of propylene glycol

Table 1 Degree of substitution (ds) in ether starchs

ether starchs (use for)	ABS	H (%) *	ds
Hydroxypropyl starch	0.108	0.88	0.024
Hydroxypropyl starch (processed foods)	0.123	1.02	0.028
Hydroxypropyl starch	0.235	1.91	0.053
Hydroxypropyl starch (processed foods)	0.284	2.25	0.063
Hydroxypropyl starch (processed foods)	0.509	4.12	0.118
Hydroxypropyl starch	0.514	4.21	0.121
Hydroxypropyl starch	0.624	5.11	0.148
Hydroxypropyl starch (cell)	0.674	5.51	0.160
Pregelatinized hydroxypropyl starch (printing of textiles)	1.897	15.80	0.514
Hydroxyethyl starch (paper industries)	(-)	(-)	(-)
Hydroxypropyl starch	0.384	3.18	0.090
Trimethyl hydroxypropyl ammonium starch	(-)	(-)	(-)
Hydroxy ether starch	0.608	5.06	0.146
Hydroxypropyl starch	0.474	3.99	0.114
Pregelatinized hydroxypropyl starch	1.199	10.08	0.307
Hydroxypropyl phosphoric acid crosslinked starch	0.450	3.64	0.104
Pregelatinized hydroxypropyl phosphoric acid Crosslinked starch (processed foods)	0.351	2.92	0.083

* : Hydroxypropyl Group (%)

3 結果及び考察

3.1 プロピレングリコールの検量線

プロピレングリコールの検量線を Fig. 1 に示す。プロピレングリコールの濃度 10 ~ 100 $\mu\text{g/ml}$ の範囲では、濃度と吸光度の間で良好な直線関係を示し、相関係数を求めたところ、 $r = 0.999$ で、両者の間には強い相関関係が認められた。このことは、比色法によってヒドロキシプロピルでん粉の置換度が求められることを示唆している。

3.2 各種エーテル化でん粉の置換度 (ds) の測定

各種エーテル化でん粉の置換度の測定結果を、Table 1 に示す。市販品及び輸入品の置換度は、非常に低いものから高いものまで様々である。

また、 α 化ヒドロキシプロピルでん粉、ヒドロキシプロピルりん酸架橋でん粉及び α 化ヒドロキシプロピルりん酸架橋でん粉のヒドロキシプロピル基の定量も可能である。しかし、ヒドロキシエチルでん粉やトリメチルヒドロキシプロピルアンモニウムでん粉は、発色せず、定量は不可能である。

3.3 ブランクテスト及び混合物の影響

プロピレングリコールと、タピオカでん粉、小麦粉、米粉、もち米粉、脱脂粉乳、乳脂及びラクトアルブミンの吸収曲線を測定したが、各吸収曲線はプロピレングリコールの付近に認められない。すなわち、プロピレングリコールの最大吸収 590nm にあり、タピオカでん粉、小麦粉、米粉、もち米粉、脱脂粉乳、乳脂及びラクトアルブミンの 590nm における吸収は極めて小さく、ヒドロキシプロピル基の定量に影響を及ぼさないものと考えられる。

3.4 混合物中のヒドロキシプロピル基の定量

米粉とヒドロキシプロピルでん粉の混合物及び小麦粉とヒドロキシプロピルでん粉の混合物中のヒドロキシプロピル基の定量結果を Table 2 に示す。穀粉とヒドロキシプロピルでん粉の混合物中であってもヒドロキシプロピル基の定量は可能であった。しかし、混合後測定した置換度は、混合前のものより若干高い値を示した。従って、米粉とヒドロキシプロピルでん粉の混合物及び小麦粉とヒドロキシプロピルでん粉の混合物中のヒドロキシプロピル基の定量を正確に求めるためには、原料と並行して測定するのが望ましい。

Table 2 Degree of substitution (ds) in the mixtures of flour and Hydroxypropyl starch

mixtures of flour and HPS *				ABS	H(%) **	ds
Rice flour	85mg	HPS(ds:0.028)	15mg	0.028	0.22	0.041
Rice flour	85mg	HPS(ds:0.053)	15mg	0.045	0.38	0.071
Rice flour	85mg	HPS(ds:0.063)	15mg	0.059	0.44	0.084
Rice flour	85mg	HPS(ds:0.118)	15mg	0.104	0.82	0.158
Rice flour	85mg	HPS(ds:0.514)	15mg	0.371	3.07	0.703
Wheat flour	85mg	HPS(ds:0.028)	15mg	0.026	0.21	0.040
Wheat flour	85mg	HPS(ds:0.053)	15mg	0.041	0.35	0.065
Wheat flour	85mg	HPS(ds:0.063)	15mg	0.059	0.45	0.086
Wheat flour	85mg	HPS(ds:0.118)	15mg	0.103	0.79	0.153
Wheat flour	85mg	HPS(ds:0.514)	15mg	0.364	3.03	0.693

* HPS : Hydroxypropyl starch

** H(%) : Hydroxypropyl group (%)

4 要 約

ヒドロキシプロピルでん粉を硫酸で分解し、ニンヒドリンを発色剤としてヒドロキシプロピル基を比色定量する方法について検討した。プロピレングリコールの検量線は、良好な直線を示し、ヒドロキシプロピル基の定量は可能である。即ち、プロピ

レングリコールの検量線を用いヒドロキシプロピルでん粉中のヒドロキシプロピル基を定重し、置換度を数値化できることが分かった。

混合物中においての測定結果は、混合前のものと比べて若干高い値を示した。

文 献

1) L. P. Johnson, Anal Chem. Vol. 41, No. 6, 859 (May 1969)