

ノート

表面張力計における粉誘導体の分析

加藤 康 紀, 池 原 裕可里, 氏 原 覚, 関 川 義 明

Yasunori KATO, Yukari IKEHARA, Satoru UJIHARA, Yosiaki SEKIKAWA

*Central Customs Laboratory

531, Iwase, Matudo-shi, Chiba-ken, 271, JAPAN

A new discrimination method between starch derivatives and raw starches was examined by a surface tension meter. The results obtained above were compared with the results obtained by an Ostwald's viscometer.

It did not seem to be a good agreement between the both results.

It was found that this method could be used to distinguish between some starch derivatives and raw starches, easily and rapidly.

1. 緒 言

でん粉及びでん粉誘導体は食品工業、繊維工業、製紙工業等において広く用いられており、輸入量も非常に多く、税関分析において重要な分析品目の一つとなっている。関税率表では、未処理でん粉は税番第 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ることから、これらの相互の鑑別が必要となっている。

でん粉誘導体の分析法はこれまで誘導体の種類に応じて種々の方法により検討されている。例えば、川端ら¹⁾は、カチオン化でん粉の誘電性に着目し、電導度および電導度滴定法による鑑別を報告しており、ヒドロキシプロピル化でん粉、りん酸架橋でん粉等の誘導体については加水分解酵素法による挙動及び分解生成物の分析等の報告、更に、未処理でん粉とでん粉誘導体の物理的性質を利用した報告としては氏原ら²⁾の沈降性の差に着目した報告がなされている。これらの方法はいずれも未処理でん粉とでん粉誘導体の鑑別に有効に利用されているが、特殊な機器又は試薬を必要としたり、測定にかなり時間を要する実験法であったり、あるいは操作が複雑で熟練を要する等の問題点もある。迅速・正確な分析を要求される税関分析においては、統一的でしかもより一般的な装置で両者を鑑別できる方法が求められている。

そこで本研究では、未処理でん粉とでん粉誘導体では、加熱状態における糊液の粘性に差異が見られることに着目し、粘性が表面張力に反映されることも期待されるので、税関分析室に設置されている表面張力計による測定を行い、両者を迅速・簡

便に、鑑別が可能か否かについて検討した。

また、実際の粘性と表面張力計による数値とのあいだに相関性が存在するかを明らかにするためにオストワルド粘度計により流下時間を測定し、比較し検討を加えた。

特に分類基準が定められているアセチル化でん粉についてはアセチル基の置換度の高いものと未処理でん粉とを混合させ、見かけ上の置換度が 0.01 以上の製品が輸入される可能性も否めない。このような未処理でん粉との混合でん粉については以前に、松代ら³⁾により、ブラベンダービスコグラムあるいはグルコアミラーゼ酵素分解による相互鑑別法が報告されているものの、ビスコグラフが設置されていない税関も多く、酵素は比較的高価で分解反応にも時間がかかる。そこで、迅速・正確な実験法が求められる税関分析の目的から、関川ら⁴⁾によるアセチル基の置換度が増大するにつれ吸光度が減少するとの報告に基づきこの吸光度測定法が混合でん粉にも応用できないかと考え、置換度の異なるアセチル化でん粉を合成し、未処理でん粉と混合させ吸光度を測定し、検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

未処理でん粉	：ばれいしょ、トウモロコシ（共に和光純薬） ワキシコーン（王子ナショナル） タピオカ（輸入品）
カチオン化でん粉	：ばれいしょ（輸入品）

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

ヒドロキシプロピルでん粉：タピオカ（日澱化学）
アセチル化でん粉：トウモロコシ（日澱化学）
タピオカ
リン酸架橋でん粉：ワキシコーン，タピオカ（共に輸入品）

2.2 装置

協和 CBVP 式表面張力計 A-3型
オストワルド粘度計 (口径4)
島津ダブルビーム分光光度計 UV-190型

2.3 アセチル化でん粉の合成および置換度の測定法

2.3.1 アセチル化でん粉の合成

関川ら⁴⁾の方法に基づき合成・精製したものを使用した。なお、無水酢酸の仕込み量を変えることにより、置換度の異なる7種類のアセチル化でん粉を合成した。

2. 3. 2 アセチル基の置換度の測定

合成したアセチル化でん粉のアセチル基の置換度の測定は、けん化法により求めた。

2.4 表面張力計による測定

精製試料 0.5g を三角フラスコに採取し、脱イオン交換水を正確に 50ml を加えて沸騰水中で 30 分間加熱してアルファー化した後、流水で 5 分間冷却した。20℃恒温槽に 15 分間保持した後、温度制御装置付き表面張力計により 20℃で測定を行った。各種未処理でん粉およびでん粉誘導体について、3 検体につきそれぞれ 3 回測定を行った。

2.5 オストワルド粘度計による測定

精製試料 0.5g を三角フラスコに採取し、脱イオン交換水を正確に 50ml を加えて沸騰水中で 30 分間加熱してアルファー化した後、流水で 5 分間冷却した。20℃恒温槽に 15 分間保持した後、正確に 10ml を採取し 20℃でオスワルド粘度計による流下時間の測定を行った。各種未処理でん粉及びでん粉誘導体について 2 検体につきそれぞれ 5 回測定を行った。

2.6 よう素呈色による合成アセチル化でん粉と混合アセチル化でん粉の鑑別

2. 3. 1で合成したアセチル化でん粉 (d.s.=0.0658) と未処理でん粉を Table 1 の割合で混合させ、吸光度測定用試料とした。

Table 1 Degree of Substitution of mixture of acetylated starch and raw starch (Dry base)

raw starch added (g)	acetylated starch(DS 0.0658) added(g)	app. degree of substitution (calculated)
0.2545	0.0456	0.0100
0.2096	0.0905	0.0199
0.1639	0.1367	0.0300
0.1175	0.1821	0.0399
0.0721	0.2281	0.0500
0.0260	0.2740	0.0600

精製試料 0.3g を三角フラスコに採取し、脱イオン交換水を約 50ml を加えて沸騰水中で 30 分間加熱してアルファー化した後、流水で 5 分間冷却した。室温に 15 分間保持した後、100ml に定容した。4ml を 100ml のメスフラスコに分取し、脱イオン交換水約 50ml を加えた後、よう素溶液 1ml を加えて 100ml に定容し、吸引ろ過を行った。ろ液を島津ダブルビーム分光光度計 UV-190 型を用いて、660nm における吸光度を測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 合成アセチル化でん粉の置換度と赤外吸収スペクトル

合成したアセチル化でん粉のアセチル基の置換度を Table2 に示した。それぞれの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を Fig. 1 に示した。置換度の増加に伴い、未処理でん粉にはみら

Table2 Degree of substitution value of acetylated starch

	A	B	C	D	E	F	G
CH ₃ CO (%)	0.043	0.115	0.262	0.448	0.633	1.261	1.716
D. S.	0.0016	0.0043	0.0099	0.0170	0.0238	0.0481	0.0658

D. S. (Degree of substitution) was determined by saponification method.

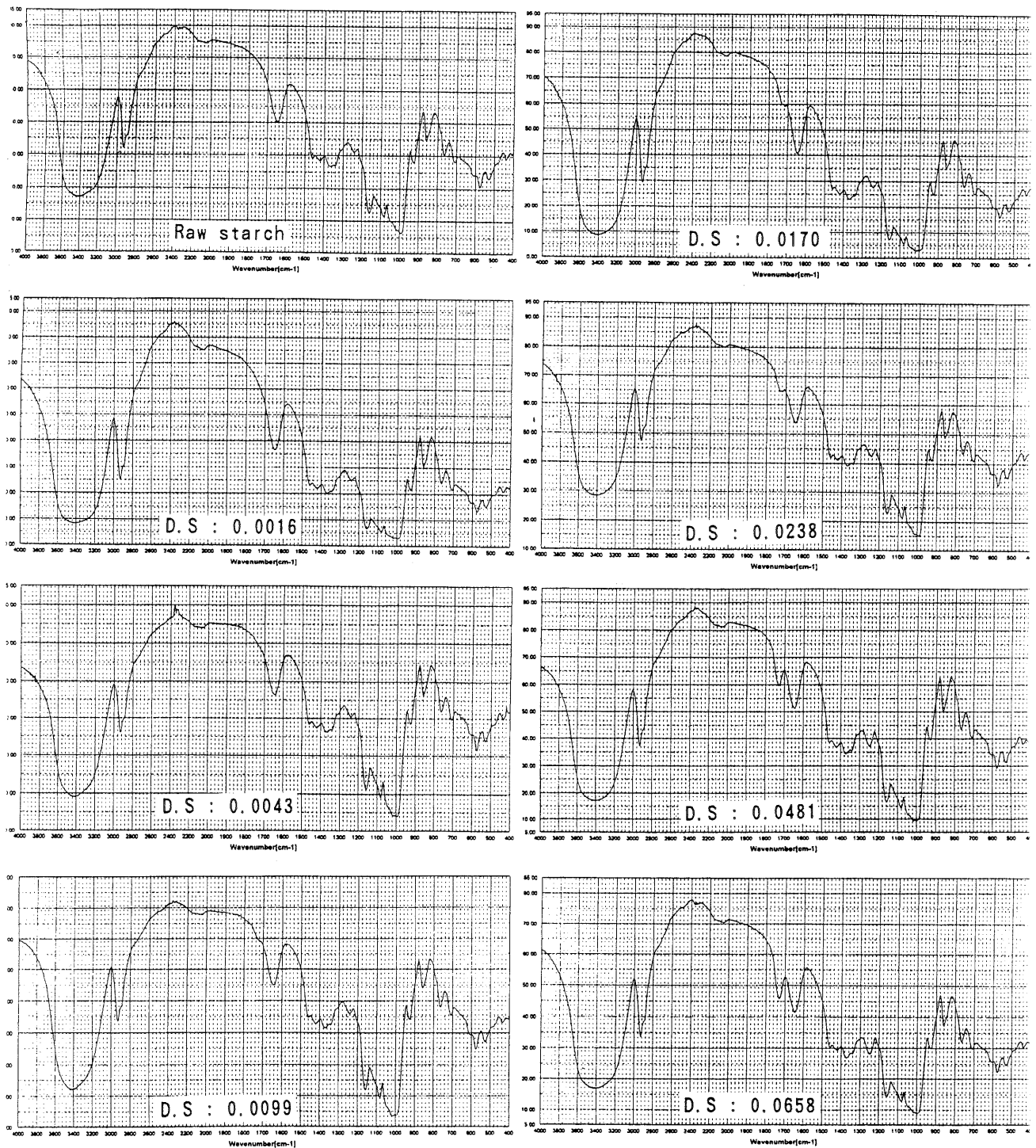


Fig.1 Infrared spectra of synthesized acetylated starch
D. S : Degree of substitution value of acetylated starch

れなかった $1,740\text{cm}^{-1}$ 付近のアセチル基による $\text{u}_{\text{C=O}}$ の吸収強度が強くなる。

3.2 表面張力計による測定

まず、カチオン化でん粉（ばれいしょ）、ヒドロキシプロピル化でん粉（タピオカ）およびアセチル化でん粉（とうもろこし）についての結果を Table 3 及び Fig. 2 に示す。

Table 3 Determined values by surface tension meter of raw starch and the its derivatives

	Max.	Min.	A. V.	S. D.
Raw Starch (Potato)	64.6	61.7	63.6	0.93
Cationic starch (Potato)	71.2	70.4	70.7	0.27
Raw Starch (Tapioca)	73.8	72.2	72.9	0.58
Hydroxypropyl starch (Tapioca)	55.8	52.3	53.8	1.15
Raw Starch (Corn)	71.1	68.1	69.2	0.88
Acetylated starch (Corn)	56.9	52.1	54.2	1.81

未処理でん粉とはっきりとした差異がみられ、両者の相互鑑別は可能であった。

次に、アセチル基の置換度が測定値にどう反映されるかについて、合成したアセチル化でん粉（タピオカ）の結果を Table 4, Fig. 3 に示す。

Table 4 Determined values by surface tension meter of raw starch and acetylated starch (tapioca)

	Max.	Min.	A. V.	S. D.
Raw Starch (Tapioca)	73.8	72.2	72.9	0.58
A (DS 0.0016)	73.7	71.8	72.6	0.73
B (DS 0.0043)	73.6	72.2	72.7	0.40
C (DS 0.0099)	72.5	71.3	71.9	0.44
D (DS 0.0170)	73.0	70.1	71.5	0.82
E (DS 0.0238)	73.2	71.3	72.4	0.68
F (DS 0.0481)	72.8	70.8	72.1	0.61
G (DS 0.0658)	72.2	70.0	70.8	0.85

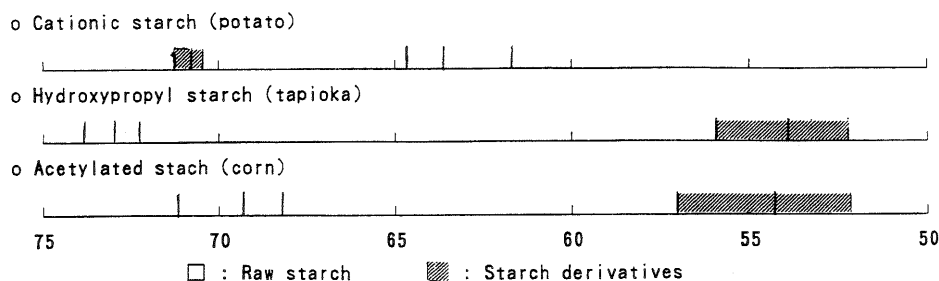


Fig.2 Comparison of determined values by surface tension meter between raw starch and the its derivatives

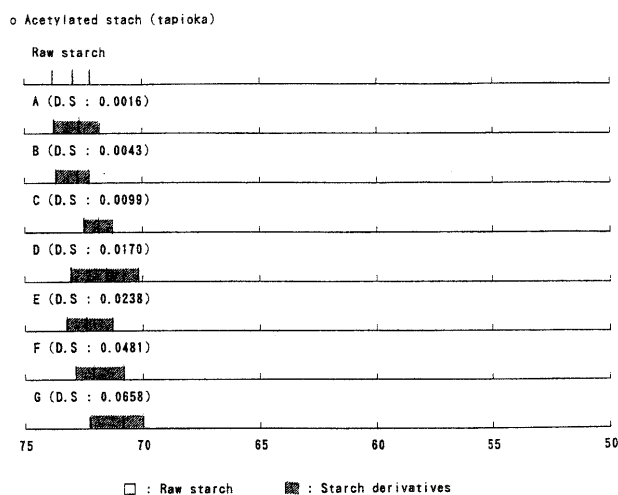


Fig.3 Comparison of determined values by surface tension meter between raw starch and acetylated starch (tapioca)

アセチル基の置換度が増加するにつれ、測定値がやや低下する傾向がみられるものの、明確な差異はみられず、両者の鑑別は可能とはいえない。

なお、リン酸架橋でん粉については糊液調製段階においてでん粉粒がフラスコ底部に沈降しており、糊液が一様に白濁している未処理でん粉とは異なる挙動を示した。よって、明らかに両者の鑑別が可能となり測定を省略した。

3.3 オストワルド粘度計による流下時間の測定

測定結果を Table 5 に示す。一般に表面張力測定値が大きくなるに従い、流下時間も増大する傾向がみられるが、①表面張力測定値と流下時間が 1 対 1 では対応していないこと、②同温度におけるイオン交換水の流下時間が 4.4 秒（表面張力計測定値 72.8）であることを考慮にいと、必ずしも糊液の粘性がそのまま表面張力測定値に反映しているとは言い難い。

Table 5 Flow rate (sec) of raw starch and starch derivatives

	Max.	Min.	A. V.	S. D.	A. V(S. T)
Raw Starch (Potato)	571.4	435.2	498.5	43.40	63.6
Cationic starch (Potato)	674.6	545.4	596.9	35.63	70.7
Raw Starch (Tapioca)	41.4	36.7	38.3	1.28	72.2
Hydroxypropyl starch (Tapioca)	14.0	13.4	13.6	0.15	53.8
Acetylated starch (Tapioca, DS 0.0658)	43.6	37.4	40.1	1.93	70.8
Raw Starch (Corn)	9.9	10.2	10.1	0.08	69.2
Acetylated starch (Corn)	6.0	6.2	6.1	0.07	52.1

A. V(S. T) : Average of determined value by surface tension meter

また、表面張力測定値であり差のみられなかったアセチル化でん粉（タピオカ）は流下時間にも顕著な差はみられず、置換度の違いが反映されるとはいえない。しかしカチオン化でん粉（ばれいしょ）、ヒドロキシプロピル化でん粉（タピオカ）及びアセチル化でん粉（とうもろこし）については、未処理でん粉と明確な差がありオストワルド粘度計による流下時間の測定は簡易・迅速な方法という税関分析の目的から十分に相互鑑

別の指標となり得る。

3.4 合成アセチル化でん粉と混合でん粉の吸光度測定

7 種類の置換度の合成アセチル化でん粉、未処理でん粉、および合成アセチル化でん粉と未処理でん粉との混合でん粉のよう素呈色反応による吸光度を Table 6 に示す。

Table 8 に基づいて、置換度と吸光度との関係をプロットし

Table 6 Absorbance at 660nm of synthesized acetylated starch and of mixture of synthesized acetylated starch and raw starch

D. S. of synthesized acetylated starch	Absorbance at 660nm	D. S. of mixture of synthesized acetylated starch and raw starch	Absorbance at 660nm
Raw starch	0.880	Raw starch	0.880
A (D. S : 0.0016)	0.872	① 0.01	0.828
B (D. S : 0.0043)	0.850	② 0.02	0.778
C (D. S : 0.0099)	0.831	③ 0.03	0.740
D (D. S : 0.0170)	0.782	④ 0.04	0.694
E (D. S : 0.0238)	0.752	⑤ 0.05	0.662
F (D. S : 0.0481)	0.661	⑥ 0.06	0.624
G (D. S : 0.0658)	0.605		

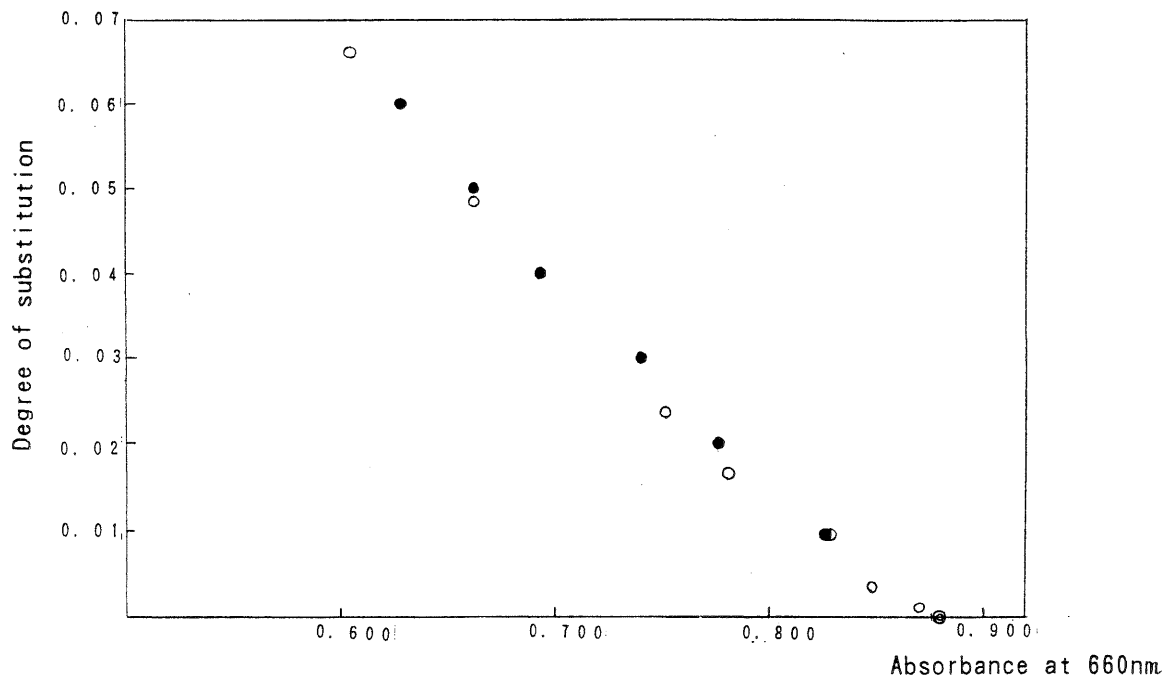


Fig.4 Relationship between degree of substitution and absorbance at 660 nm

○ : Synthesized acetylated starch

● : Mixture of synthesized acetylated starch and raw starch

◎ : Raw starch

たものを Fig. 4に示す。

合成でん粉、混合でん粉ともに、置換度の増加に伴い、よう素による発色度合は低下している。

両者は非常に接近した曲線を示し合成でん粉とそれに接近した置換度の混合でん粉かを判別するのは困難である。

4. 要 約

未処理でん粉とでん粉誘導体では、加熱状態における糊液の粘性に差異が見られることに着目し、表面張力計による測定を行い、両者の鑑別が可能か否かについて検討した。

更に、実際の粘性と表面張力計による数値との間に相関性が存在するかを明らかにするためにオストワルド粘度計により流下速度を測定し、比較し検討を加えた。

今回用いた試料の中では、自ら合成した置換度の異なるアセ

チル化でん粉（タピオカ）は、表面張力測定値に未処理でん粉と微妙な差しか得られず、置換度を決定するには至らない方法であることがわかった。一方、カチオン化でん粉（ばれいしょ）、ヒドロキシプロピル化でん粉（タピオカ）およびアセチル化でん粉（とうもろこし）は、未処理でん粉との間に著しい差がみられ相互鑑別の指標となり得る。

本実験では、白金プレートを用いたウィルヘルミー（CBVP）式の表面張力計を使用した。リングを用いたドヌイ式の表面張力計についても検討する必要がある。

また、オストワルド粘度計による糊液の粘度測定法は迅速、簡便という点から税関分析に適した相互鑑別法であると考えられる。

文 献

- 1) 川端省三, 大野幸雄: 本誌, No.23 (1983)
- 2) 氏原 覚, 関川義明, 嶋田 勝: 本誌, No.27 (1987)
- 3) 松代 康, 矢ヶ崎 国秀: 本誌, No.30 (1991)
- 4) 関川義明, 嶋田 勝: 本誌, No.27 (1987)