

酢酸でん粉における置換度の簡易識別法

中山 清貴*, 松本吉三郎*

Method of Quick Identification of Substitution Degree in Starch Acetate

Kiyotaka NAKAYAMA* and Yoshisaburo MATSUMOTO*

*Kobe Customs Laboratory

12-1, Shinko-cho, Chuo-ku, Kobe, Hyogo 650-0041 Japan

At present, starch acetate of a low degree (less than 0.01) of substitution is classified as a starch in Chapter 11 of the Schedule of HS (the International Convention on Integrated System for Names and Classifications of Goods). The degree of substitution is confirmed by the titration method provided in Customs Analytical Method 403. Generally, however, the titration method tends to cause measurement errors due to inherent differences among testers or the like. Therefore, in searching for a better method, we studied infrared spectroscopy as an instrument-based analysis, which showed good correlation between the peak of characteristic absorption ($1,240\text{ cm}^{-1}$) of starch acetate and the degree of substitution. The method was found to be advantageous for quick identification.

1. 緒 言

でん粉は、その構成単位である1グルコース残基当たり、3個の水酸基を有しているので、トリエステルまで有機酸とエステルをつくることが可能である。このうち、有機酸として酢酸を用いた酢酸でん粉は最も市場性の高いでん粉の誘導体の一つである。酢酸でん粉は、保存食品の増粘剤、繊維のサイジング剤や紙のコーティング剤として広く用いられている。しかし、当然ながら未処理でん粉（生でん粉）と区別ができない程度に置換度が低い酢酸でん粉はHS（商品の名称及び分類についての統一システムに関する国際条約）分類上、第11類の物品として取扱われる。

現在、税關においては、置換度とその酢酸でん粉の物性及び誘導体化の有無の化学的な確認の観点から、置換度0.01未満のものは未処理でん粉として取扱っている。

この置換度の確認には、税關分析法No.403に定める滴定法を採用している。一般に滴定法は個人差が生じやすい方法であり、関川ら¹⁾は赤外分光光度法による測定を報告している。滴定法はもちろん、赤外分光光度法においても検量線を作成するためその測定には長時間を要することから、現在の国際物流の観点から、必ずしも望ましいとはいえない。すなわち、税關手続きにおいて物流を阻害しないように、より簡便で迅速性のある

簡易識別法でスクリーニングすることも一案である。

より簡便で迅速な置換度の確認法を全国の税關分析で採用できる方法の中で考えた場合、赤外分光光度法が最も可能性がある手法といえる。関川ら¹⁾は、酢酸でん粉の特徴的な吸収として酢酸エステル由来の 1730cm^{-1} を用いているが、もう一つの特徴的な吸収である 1240cm^{-1} 付近の吸収については検討されていない。

一方、宇佐美ら²⁾は、エチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル含量とC=O伸縮振動のピーク位置に相関があることを発表している。この方法は、その都度、検量線を作成する必要がなく、簡便に酢酸ビニル含量を推定できる利点がある。

そこで、このような相関関係が酢酸でん粉にも見られないか、置換度の異なる種々の酢酸でん粉の赤外吸収スペクトルを測定し、そのスペクトル上のピーク位置と置換度の関係を詳細に検討したので報告する。

2. 実 験

2. 1 試料及び試薬

置換度の異なる酢酸でん粉（5種類）（No.1～5）

なお、試料の置換度は、税關分析法No.403に定める滴定法により、それぞれ5回ずつ測定し、その平均値を試料の置換度とした（Table 1）。

* 神戸税關業務部 〒650-0041 兵庫県神戸市中央区新港町12-1

Table 1 Degree of substitution of starch acetates

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
D.S.	0.006	0.018	0.033	0.063	0.087

2. 2 装 置

赤外分光光度計：SPECTRUM ONE (PERKIN ELMER社製)

2. 3 赤外吸収スペクトルの測定と解析

試料 (No.1~5) の赤外吸収スペクトルを吸光度モードで分解能 4 cm^{-1} , 2 cm^{-1} 及び 1 cm^{-1} においてそれぞれ 5 回測定し、置換度と関係のあると考えられるピーク位置と置換度の関係を検討した。

3. 結果及び考察

3. 1 従来法の再検討

関川ら¹⁾の方法を再検討するため、2.3で測定したデータの平均値とともに、 1730cm^{-1} と 860cm^{-1} の吸光度比と置換度の関係を Fig.1 に示す。関川ら¹⁾の報告どおり良好な相関関係が得られたが、その近似直線の傾き等は、今回の値と一致しておらず、この方法においては、未知試料の正確な定量には同様に測定した検量線が必要不可欠であるといえる。また、検量線の差異は、用いた機器及び測定条件（例えば、分解能、ベースラインの引き方等）の違いが大きく影響していると考えられる。

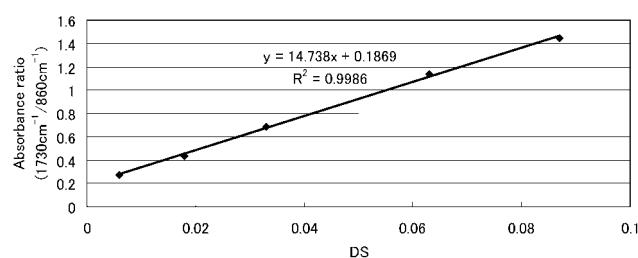


Fig. 1 Relationship between absorbance ratio($1730\text{cm}^{-1}/860\text{cm}^{-1}$) and D.S.

Resolution : 4cm^{-1}

3. 2 ピークの選択

2.3で測定したデータのうち、最も置換度の小さい試料No.1と最も置換度の大きい試料No.5のスペクトルをFig.2に示す。両者を比較すると、 1730cm^{-1} 及び 1240cm^{-1} 付近のピーク強度が大きく異なっていた。これらは、それぞれ、酢酸エステルに由来する C=O 伸縮振動と C—O—C 伸縮振動と帰属される。

そこでまず、 1730cm^{-1} 付近のピーク位置について、5回の測

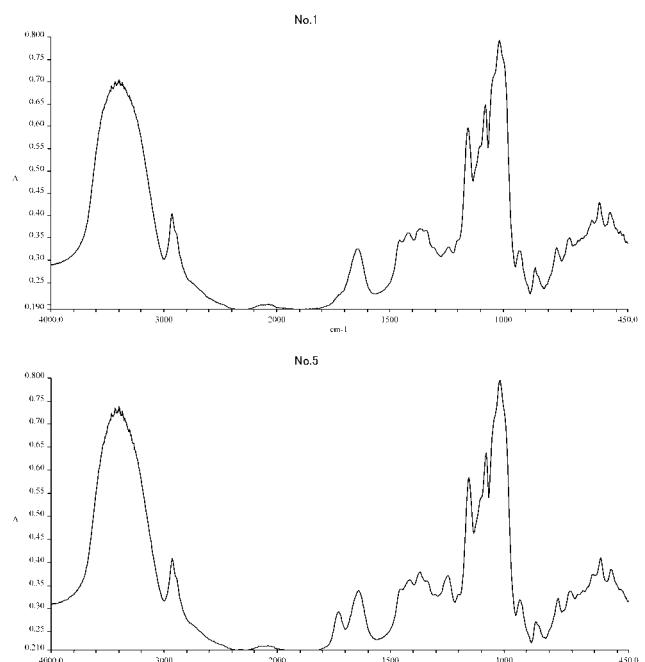


Fig. 2 Infrared spectra of starch acetates

Table 2 Peak position (C=O stretching Vibration) of starch acetates

	1	2	3	4	5	mean	S.D.
No.1	1734.14	1733.38	1734.31	1734.58	1733.25	1733.93	0.5865
No.2	1728.15	1728.77	1728.39	1728.82	1728.39	1728.50	0.2837
No.3	1728.87	1728.66	1728.78	1728.93	1728.51	1728.75	0.1684
No.4	1731.54	1731.84	1731.75	1731.81	1731.85	1731.76	0.1279
No.5	1732.67	1732.43	1732.53	1732.36	1732.51	1732.50	0.1166

Table 3 Peak position (C—O—C stretching Vibration) of starch acetates

	1	2	3	4	5	mean	S.D.
No.1	1243.98	1243.74	1244.03	1243.88	1244.19	1243.96	0.1680
No.2	1245.08	1244.84	1245.06	1244.68	1245.04	1244.94	0.1744
No.3	1246.91	1246.32	1246.44	1246.32	1246.89	1246.58	0.2999
No.4	1248.94	1249.00	1248.93	1249.29	1249.13	1249.06	0.1522
No.5	1250.45	1250.56	1250.85	1250.92	1249.57	1250.47	0.5398

定におけるバラツキをTable 2に示す。また、 1240cm^{-1} 付近のピーク位置の結果をTable 3に示す。このように、測定したピーク位置にバラツキが小さく、かつ、置換度と相関があるのは、 1240cm^{-1} 付近のピークであったので、ここでは、 1240cm^{-1} 付近のピークについて詳細に検討する。

3.3 ピーク位置と置換度の関係

2.3における分解能 4cm^{-1} で5回測定したデータにおいて、 1240cm^{-1} 付近のピーク位置の平均値と置換度の関係をFig.3に示す。近似曲線の相関係数は $R^2=0.9911$ とかなり良好であった。

なお、測定条件のうち、分解能を 4cm^{-1} から 2cm^{-1} 及び 1cm^{-1} に変えたところ、相関係数がそれぞれ $R^2=0.9734$, 0.9762 となり、この方法における分解能は 4cm^{-1} が適当と判断された。

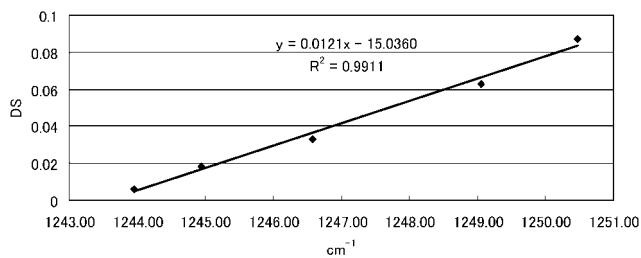


Fig. 3 Relationship between peak position (C-O-C stretching Vibration) and D.S.
Resolution : 4cm^{-1}

3.4 繰り返し実験

3.3で得られた相関関係が普遍的なものか否か検討するため、分解能 4cm^{-1} において、2週間後にもう一度測定した。 1240cm^{-1} 付近のピーク位置の平均値と置換度の関係(Fig.4)は、Fig.3とほぼ同じであり、この方法においては、その都度、置換度が既知の試料で相関関係を求める必要はないと判断された。

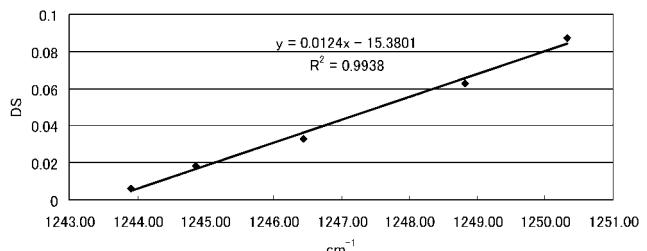


Fig. 4 Relationship between peak position (C-O-C stretching Vibration) and D.S.
Resolution : 4cm^{-1}

4.要 約

でん粉誘導体のうち、酢酸でん粉（アセチル化でん粉）の置換度の簡易識別法について検討した。試料の赤外吸収スペクトルにおける 1240cm^{-1} 付近のピーク位置と置換度にある程度の相関関係が認められた。この相関関係は、測定条件の分解能に關係があり、分解能 4cm^{-1} の場合に、最も良好であった。また、この相関関係は普遍的であり、その都度、置換度が既知の試料で相関関係を求める必要はないと判断された。

文 献

- 1) 関川義明、嶋田 勝：関税中央分析所報,27,1 (1993)
- 2) 宇佐美隆生、高山 森：第33回日本分析化学会年会要旨集, p.585 (1984)