

ノート

でん粉誘導体の沈降性に関する考察

氏 原 覚^{*}, 関 川 義 明^{**}, 嶋 田 勝^{***}

Some Considerations on Sedimentation of Starch Derivatives

Satoru UJIHARA^{*}, Yoshiaki SEKIKAWA^{**}, and Masaru SHIMADA^{***}

^{*}Osaka Customs Laboratory

4-10-3, Chikko, Minato-ku, Osaka-shi, 552 Japan

^{**}Import Division, Tokyo Customs

5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108 Japan

^{***}Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Sedimentation behaviors of several starch derivatives after gelatinizing in ZnCl₂ solution were investigated.

Unmodified starches and starch derivatives except for crosslinked starch derivatives showed no sedimentation. On the other hand, Cross-linked starch derivatives such as cross-linked starch with phosphoric acid showed sedimentation even in case of slightly cross-linked derivatives.

It was found that this method could be used to distinguish between cross-linked derivatives and native starches.

- Received August 12, 1986 -

1 緒 言

でん粉, 加工でん粉及びでん粉誘導体は, 関税率表上では第 11 類(未処理のでん粉), 第 35 類(加工でん粉)及び第 39 類(でん粉誘導体)にそれぞれ分類されている。なかでも第 11 類に分類されるでん粉は輸入割当品目(IQ)であるため, 加工でん粉或いはでん粉誘導体との区別が重要な問題となっている。

しかし, 一般に輸入されているでん粉誘導体は置換度の程度の低いものが多く, その鑑別は困難な場合も多い。

食品工業, 製糸工業等で広く用いられている架橋型燐酸エステル化でん粉は, 外観, 検鏡, 赤外スペクトル等からは未処理のでん粉と区別することができず, 最も鑑別が困難なものの一つである。

架橋型燐酸エステル化でん粉の鑑別については, 加水分解酵素による方法が関川ら¹⁾によって報告されて

^{*}大阪税関輸入部分析室 〒552 大阪市港区築港 4-10-3

^{**}東京税関輸入部 〒108 東京都港区港南 5-5-30

^{***}大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

いるが、これは比較的高いエステル化度の高いものについて行われている。

清水寿夫は^{2,3)}電解質によってでん粉ゲルは著しく膨潤し、電解質を含む溶液中でのでん粉ゲルの体積（沈降積）が大きくなること、また、架橋型のでん粉誘導体では、未処理のでん粉及び架橋型とは異なるでん粉誘導体に比べて沈降積が小さくなることを報告している。

ここでは、この報告に着目し、エステル化度の異なる種々の架橋型磷酸エステル化でん粉を合成しこれらについて、またエステル化でん粉誘導体についても、その沈降性から、でん粉の誘導体化処理の有無を判別する方法について検討を行い、二、三の知見が得られたので報告する。

2 実 験

2. 1 架橋型磷酸エステル化でん粉の合成

架橋型磷酸エステル化澱粉の合成は Kerr ら⁴⁾の方法に従い、架橋剤としてトリメタ磷酸ナトリウムを用いて行った。合成法の一例は以下の通りである。

500ml 容ビーカーに脱イオン水 180ml を採り、トリメタ磷酸ナトリウム 2g 及び無水炭酸ナトリウム 3g を溶解した後、とうもろこしでん粉 100g を懸濁させた。さらに無水炭酸ナトリウムを加えて pH を 10.2 に調整し、50℃で6時間、攪拌しながら反応を行った。反応終了後、内容物を 500ml の水に注加し、分散させ、5%塩酸で中和した。生成物を多量の水で数回洗浄し、最後にメタノールを通して脱水した後、風乾して試料とした。

なお、結合燐の含有量の調製は、トリメタ磷酸ナトリウムの仕込量を変えることによって行い、結合燐含有量の異なった 7 種類の架橋型磷酸エステル化でん粉及び対照用としてトリメタ磷酸ナトリウムを加えずに同様の反応を行ったでん粉 1 種類を合成した。

2. 2 試料の精製

試料の精製は、セルロース透析膜を用いて行った。すなわち、2. 1 で得られた合成品及び合成に用いたとうもろこしでん粉をセルロースチューブ（Union Carbide Corporation 製、孔径 24A）に入れ、脱イオン水で3日間透析を行い、遊離の無機物を除去した。風乾後、さらに 105℃で乾燥させたものを実験に供した。

2. 3 結合燐の定量

合成した架橋型磷酸エステル化でん粉等の結合燐含有量は Allen 法によって求めた。すなわち、2. 2 で得られた精製試料 1g を過塩素酸で分解後、アミドール・亜硫酸水素ナトリウム水溶液及びモリブデン酸アンモニウム水溶液を加えて、島津ダブルビーム分光光度計 UV - 190 型を用いて、530nm における吸光度を測定し、別途作成した磷酸二水素カリウムの検量線を用いて定量した。

2. 4 沈降性の観測

塩化亜鉛 10%、塩化アンモニウム 26%、水 64% よりなる溶液を調製し、この溶液 15ml を試験管に採り、精製したでん粉試料 150mg を加え、沸騰水溶液中で 10 分間加熱し、直ちに流水で冷却し、その 10ml を 10ml 容メスシリンダーに移し入れ、静置した。溶液が透明な上澄み層と半透明な層の二層に分離した場合、その境界面のメスシリンダーの目盛の読みを沈降積の値とし、経時的に観測を行った。

3 結果及び考察

3. 1 結合燐含有量と沈降性

今回合成した架橋燐酸型エステル化でん粉の燐含有量を Table. 1 に示す。ただし、No. 0 は合成に用いた未処理のとうもろこしでん粉、No. 1 は架橋剤のトリメタ磷酸ナトリウムを添加せずに合成反応を行ったものである。

架橋剤の仕込量の増加とともに、燐の含有量も増加するが、今回合成した架橋型磷酸エステル化でん粉はすべて未処理でん粉よりも燐の含有量が少なく、結

Table 1 Phosphate contents of cross-linked starch phosphates

Sample No.	Amount of crosslinking agent (g)	Phosphorus content (%)	Bonding phosphorus content (%)
0	—	0.0178	—
1	0	0.0107	—
2	0.1	0.0111	0.0004
3	0.2	0.0109	0.0002
4	0.3	0.0118	0.0011
5	0.4	0.0115	0.0008
6	0.5	0.0144	0.0037
7	1.0	0.0148	0.0041
8	2.0	0.0159	0.0052

Sample No.0 : Raw corn starch

合磷含有量も低い値になっている。これは元来でん粉に含まれる磷が合成反応中に溶出したためであろうと考えられる。

Fig. 1 に合成した架橋型磷酸エステル化でん粉の沈降積を経時的に観測した結果を示す。未処理のでん粉と架橋剤を添加しなかったものは、24 時間後にも均一な糊液の状態を保っているが、架橋を行ったものは、すべて沈降性を示している。沈降性は結合磷含有量の増加にほぼ従い早くなり、沈降積も小さくなるが、Fig. 2 に示すように、結合磷含有量と沈降積との間

反応式

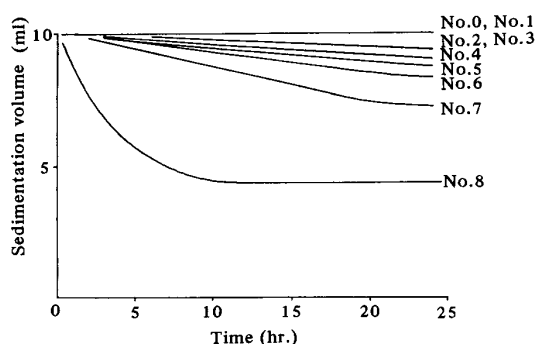
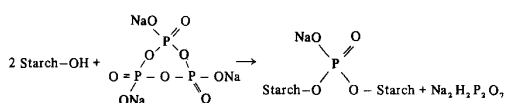


Fig. 1 Sedimentation volume of cross-linked starch phosphates

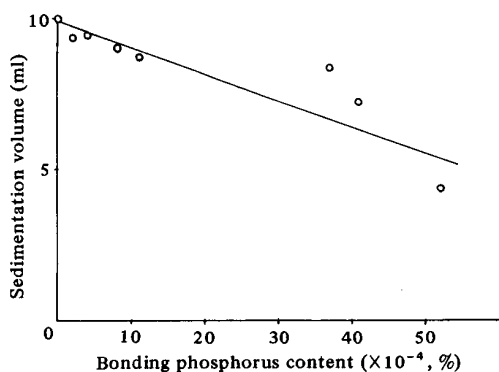


Fig. 2 Relationship between sedimentation volume and bonding phosphorus content

には、直線的な相関関係は認め難い。これは、下記に示す合成反応式で⁵⁾、同一のでん粉分子中での架橋、或いは三置換体の生成等により、結合磷含有量の増加が必ずしも架橋度の増加、或いは膨潤度の抑制のために直接結びつかないためと考えられる。

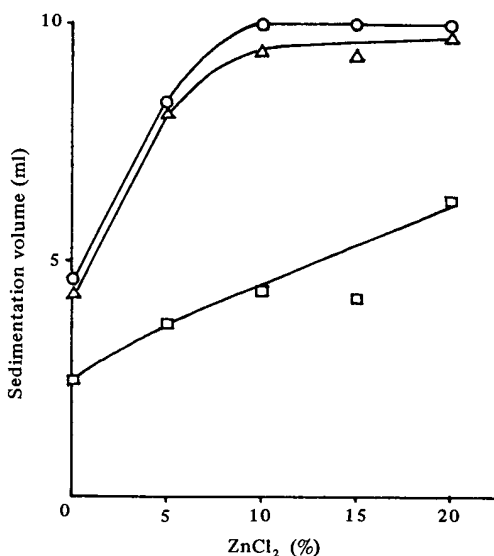


Fig. 3 Effect of ZnCl_2 concentration on sedimentation

- No. 0 (Unmodified starch)
- △—△ No. 2
- No. 8

3. 2 沈降性に対する Zn^{++} 濃度の影響

ZnCl_2 濃度の異なった沈降液を用いて No. 0, No. 2 及び NO. 8 の沈降積を観測した結果を Fig. 3 に示す。 Zn^{++} 濃度が減少すると、でん粉ゲルの膨潤度は小さくなり、沈降積も小さな値となっている。同時に、沈降速度も速くなるために、分析に要する時間は節約できるが、 ZnCl_2 5% 以下の濃度では未処理でん粉も沈降性を示すために、置換度の低い試料では鑑別が困難になると考えられる。

3. 3 無機物或いは有機物の影響

試料でん粉 150mg 対して、食塩、塩化カルシウム (CaCl_2) あるいはしょ糖 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) をそれぞれ 5 ~ 45mg 添加して沈降性を観測した結果、これらの添加物の影響は認められなかった (Fig. 4)。

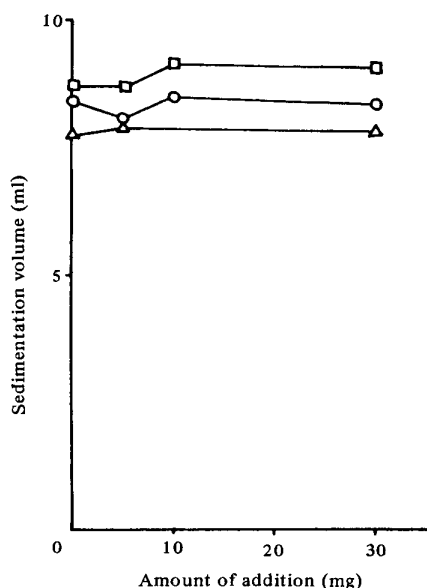


Fig. 4 Sedimentation volume of corn starch derivatives

- Cross-linked starch phosphate (No.6) + Saccharose
 ○—○ " " + NaCl
 △—△ " " + CaCl₂

3. 4 各種のでん粉誘導体への応用

各種のでん粉誘導体について、沈降性を観測した結果を Table 2 及び Fig. 5 ~ 7 に示した。架橋型のでん粉誘導体はすべて沈降性を示すのに対して、架橋型でないでん粉誘導体は一部の例外を除いて全く沈降性を示さない。例外はモノリン酸エステル化でん粉及びカルボキシメチルエーテル化でん粉の二種で、これらは他

Table 2 Sedimentation behavior of starch derivatives

Starch derivatives, sedimentable	Starch derivatives, Non-sedimentable
○ Phosphoric acid, Cross-linked	○ Hydroxyethyl ether (D.S = 0.15)
○ Acetate, " "	○ Hydroxypropyl ether (1.5 %)
○ Acetate, Adipic acid, " "	○ " (3 %)
○ Cross-linked	○ " (6 %)
○ Epichlorohydrin, Cross-linked	○ " (7.5 %)
○ " "	○ Cyanoethyl ether
○ Acid dipped	○ Acetate D.S = 0.04
○ Carboxymethyl ether	○ " (0.18 %)
(D.S = 0.04)	○ " (0.2 %)
○ Mono-phosphate (D.S = 0.06)	○ " (1.5 ~ 2.0 %)
○ " (D.S = 0.54)	○ Cationic starch (N : 0.1 %)
	○ " (N : 0.15 %)

の架橋型誘導体とは異なり、電解質（ここでは Zn^{++} イオン）の影響により沈澱を生成するために、見かけ上沈降性を示しているものと考えられる。置換度の高いモノリン酸エステル化でん粉では、沈降液を加熱してもゲルを生成せず、メスシリンダーに移すと直ちに沈澱する。

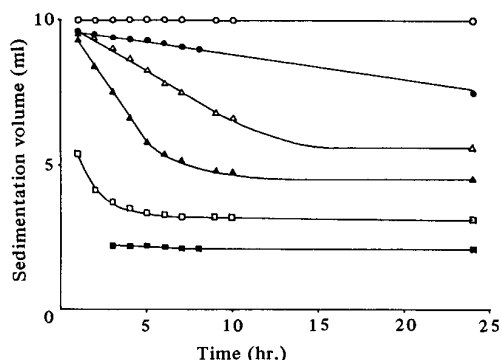


Fig. 5 Sedimentation volume of corn starch derivatives

- Unmodified corn starch
 ●—● Mono-phosphate (D.S=0.06)
 ■—■ " (D.S=0.54)
 △—△ Epichlorohydrin, cross-linked, acid dipped
 □—□ Phosphoric acid cross-linked
 ▲—▲ Acetate, phosphoric acid, cross-linked

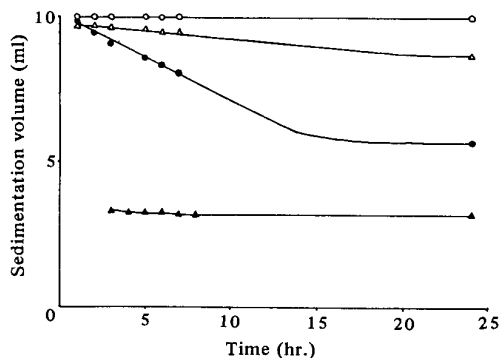


Fig. 6 Sedimentation volume of waxy corn starch derivatives

- Unmodified waxy corn starch
 ●—● Phosphoric acid, cross-linked
 △—△ "
 ▲—▲ Acetate, adipic acid, cross-linked

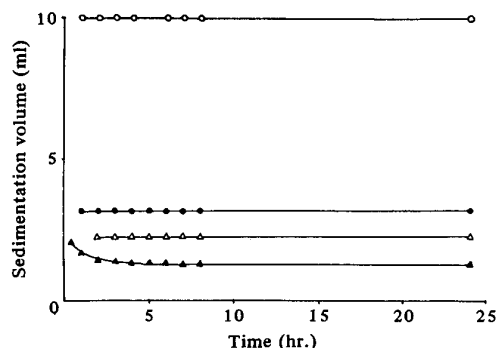


Fig. 7 Sedimentation volume of potato starch derivatives

- Unmodified potato starch
- Acetate, phosphoric acid cross-linked
- △—△ Epichlorohydrin, cross-linked
- ▲—▲ Carboxymethy ether

4 要 約

合成した架橋型磷酸エステル化でん粉及びその他のでん粉誘導体について、その沈降性から誘導体の有無を判別する方法について検討を行った。

未処理でん粉或いは架橋型でないでん粉誘導体は沈降性を示さないのに対し、架橋型のでん粉誘導体は置換度の低いものでも明らかに沈降性を示した。したがって、沈降性の観察により、架橋型でん粉誘導体の鑑別は可能であると考えられる。

また、モノ磷酸エステル化でん粉及びカルボキシメチルエーテル化でん粉は冷水に溶解又は膨潤する性質を有するため、これらを他の架橋型でん粉誘導体と区別することは容易と考えられる。

文 献

- 1) 関川義明, 大野幸雄: 本誌, 24, 17 (1983)
- 2) 清水寿夫: 工業化学雑誌, 64, 677 (1961)
- 3) 清水寿夫: " 64, 683 (1961)
- 4) Kerr, R. W. and Cleveland, F. C.: 1957. U. S. Pat 2, 801, 242
- 5) 鈴木繁男, 中村道徳編: " 澱粉化学実験法", 浅倉書店 p253(1979)